

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-213883

(43)Date of publication of application : 07.08.2001

(51)Int.CI. C07D487/22
C08G 79/00

(21)Application number : 2000-020133 (71)Applicant : NARA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY

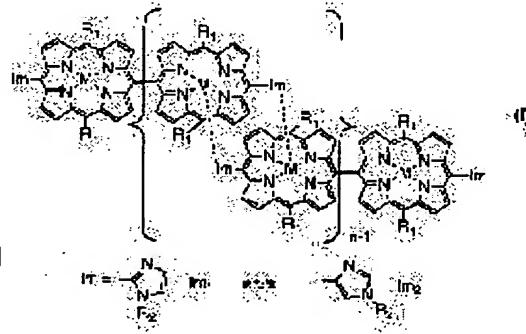
(22)Date of filing : 28.01.2000 (72)Inventor : OBUIE YOSHIAKI
OGAWA KAZUYA
KUGIMIYA SHINICHI

(54) POLY(PORPHYRIN) CONTAINING IMIDAZOLYL PORPHYRIN METAL COMPLEX AS CONSTITUENT UNIT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a poly(porphyrin) capable of easily controlling the scission and reconstruction of a chain composed of porphyrin unit and provide a method for producing the compound.

SOLUTION: The objective poly(porphyrin) contains, as a constituent unit, an imidazolylporphyrin metal complex expressed by general formula (I) [M is a metallic atom selected from Zn, Ga, Ru, Fe and Co; R1 is an alkyl, an alkyl-substituted aryl or an alkyloxy-substituted aryl; Im is a substituted or unsubstituted imidazolyl group of formulas shown below (R2 is H or methyl); and (n) is an integer of ≥ 1 ; in the general formula (1), the center metal M may be coordinated to at least one of the porphyrin rings at both terminals].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3303053

[Date of registration] 10.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-213883

(P2001-213883A)

(43)公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51)Int.Cl.⁷

C 07 D 487/22
C 08 G 79/00

識別記号

F I

C 07 D 487/22
C 08 G 79/00

テマコード(参考)

4 C 05 0
4 J 03 0

審査請求 有 請求項の数8 O.L (全15頁)

(21)出願番号

特願2000-20133(P2000-20133)

(22)出願日

平成12年1月28日(2000.1.28)

(71)出願人 598169457

奈良先端科学技術大学院大学長
奈良県生駒市高山町8916-5

(72)発明者 小夫家 芳明

奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎D
-107

(72)発明者 小川 和也

奈良県生駒市高山町8916-12 高山サイエ
ンスプラザ407

(74)代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】イミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)

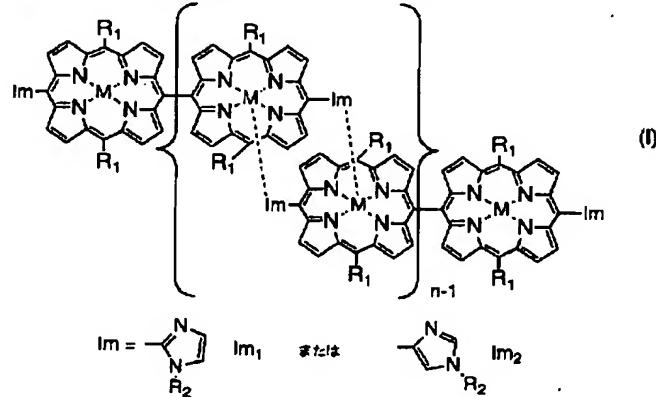
(57)【要約】

【課題】ポルフィリン単位により構成される連鎖の切断・再構築を容易に制御し得るポリ(ポルフィリン)及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】下記一般式(I) (式中、Mは、Z n、G a、R u、F e及びC oから成る群から選択される金属原子を表し、R 1は、アルキル基、アルキル置換アリール基またはアルキルオキシ置換アリール基を表し、I

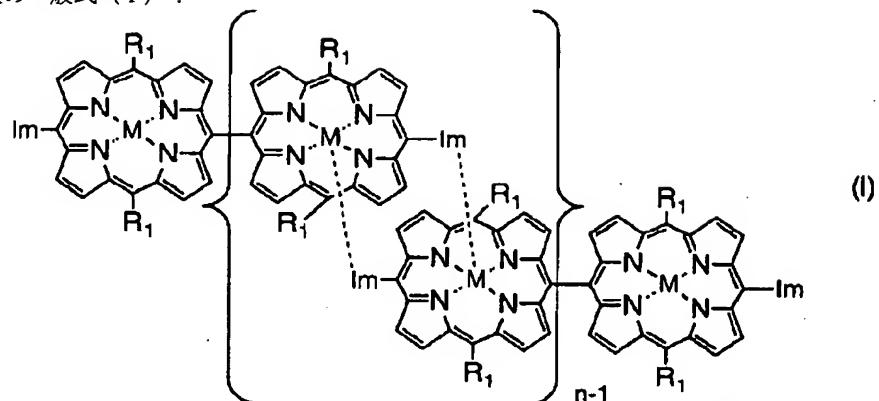
mは、下記の基(式中、R 2は、水素原子またはメチル基を表す。)で表される置換または非置換のイミダゾリル基を表し、nは、1以上の整数を表す。ただし、一般式(I)の両末端のポルフィリン環の少なくとも1方には、中心金属Mが配位していてもしていなくてもよい。)で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の一般式(I) :

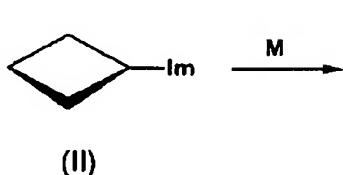
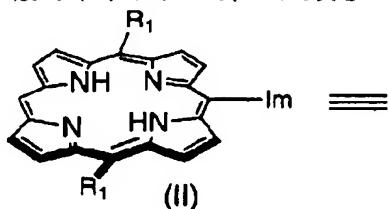


(式中、Mは、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoから成る群から選択される金属原子を表し、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表し、Imは、以下のイミダゾリル基ImまたはIm₂ :

【化2】



(式中、R₂は、水素原子またはメチル基を表す。)を表し、nは、1以上の整数を表す。ただし、一般式(I)の両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位していても、配位していないくともよい。)で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)。

【請求項2】 前記一般式(I)において、R₁で表さ

れるアルキル基が、炭素数1～20個を有するアルキル基であり；無置換アリール基が、炭素数6～14個のアリール基であり；アルキル置換アリール基が、炭素数1～18のアルキル基を置換基として有する炭素数6～14個のアリール基であり；アルキルオキシ置換アリール

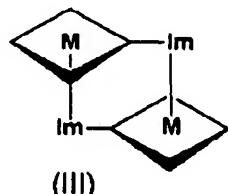
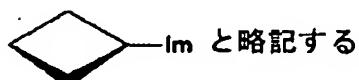
20 基が、炭素数1～18のアルキルオキシ基を置換基として有する炭素数6～14個のアリール基である請求項1に記載のポリ(ポルフィリン)。

【請求項3】 前記一般式(I)において、Mが亜鉛原子であり、R₁がアルキル基であり、ImがIm₁(式中、R₂は、メチル基である。)である請求項1又は2に記載のポリ(ポルフィリン)。

【請求項4】 請求項1の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法であって、次の工程(a)～(c) :

30 (a) 一般式(II)で表されるポルフィリン単量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通りである。)をポルフィリンの中心金属として挿入し、一般式(II)で表される相補配位型二量体を得る工程と

【化3】

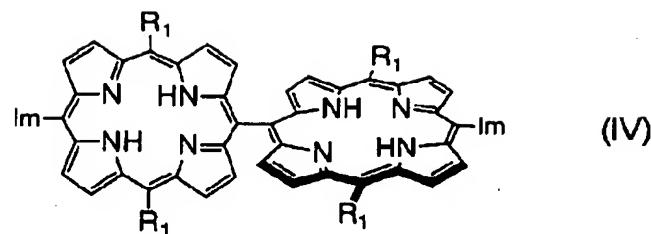


(式中、M、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。)；

(b) 前記工程(a)で得られた一般式(III)の相補

配位型二量体から中心金属を除き、一般式(IV)で表されるメソ型二量体を得る工程と

50 【化4】



(式中、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。)；

(c) 前記工程(b)で得られた一般式(IV)のメソ型二量体に中心金属M(Mは、一般式(I)で規定した通りである。)を挿入し、この中心金属とImを配位させることにより請求項1の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)を得る工程を具備することを特徴とするポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項5】 前記工程(c)が、極性溶媒非存在下で行われることを特徴とする請求項4に記載のポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項6】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項4に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備することを特徴とする一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法。

【請求項7】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項4に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備する一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法において、前記重合すべきメソ型二量体のモル数に対する挿入すべき金属Mのモル数の割合を2未満に設定することを特徴とする、一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環に中心金属Mは配位していない。)の製造方法。

【請求項8】 極性溶媒非存在下の溶媒中で、請求項1の一般式(I)(式中、M、R₁、Im、nは請求項1で規定した通り。)で表されるポリ(ポルフィリン)に、所定量の極性溶媒を添加することを特徴とする、nの値が極性溶媒添加前よりも小さい一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポリフィリン環には中心金属Mが配位する。)を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規なポリ(ポル

フィリン)およびその製造方法に関する。

【0002】 本発明のポリ(ポルフィリン)は、光エネルギー伝達、電子伝達を行うデバイスとして使用し得るものである。

【0003】

【従来の技術】 ポルフィリンは、その共役π電子系を利用して光エネルギー伝達、電子エネルギー伝達を行うデバイスとしての利用が期待されている。例えば、Lindseyらは、共有結合でポルフィリンを鎖状に結合したポルフィリン多量体(J. Am. Chem. Soc., 118, 3996(1996))を、Fuhrhopらは、電解重合反応でポルフィリン金属錯体を重合し、鎖状の高分子合成(重合度2000)を報告している(J. Am. Chem. Soc., 121, 6664(1999))。

【0004】 しかしながら、これらのポリ(ポルフィリン)は、共有結合によりポルフィリン単量体が結合されている。共有結合により結合されたポリ(ポルフィリン)は一旦連鎖が形成されると、その結線・断線の制御が容易ではないため、光及び電子エネルギー伝達デバイスとしての応用の幅が狭まる可能性がある。

【0005】

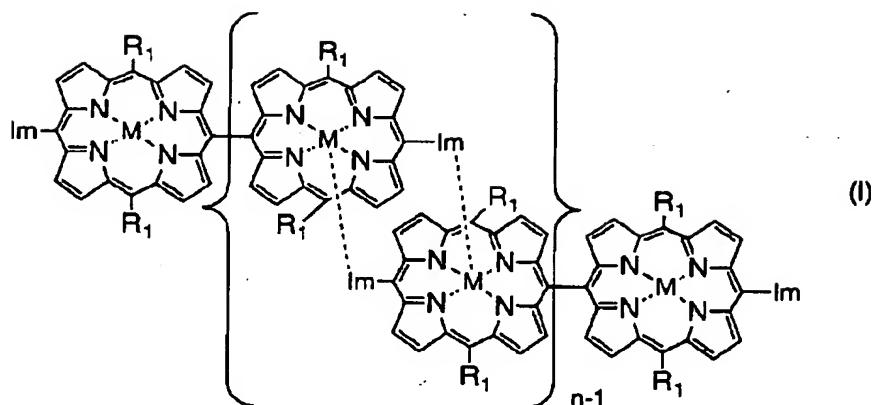
【発明が解決しようとする課題】 そこで、本発明は、ポリ(ポルフィリン)であって、ポルフィリン単位により構成される連鎖の切断・再構築を容易に制御し得るもの及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、イミダゾリルポルフィリン金属錯体の二量体であって、その一方の単量体の中心金属と他方の単量体のイミダゾリル基とが互いに配位結合したポルフィリン二量体において、2つの単量体を結合する配位結合は、その結合力が非常に強いにもかかわらず、メタノール等の配位性溶媒が共存すると容易に切断されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】 即ち、本発明は、次の一般式(I)：

【化5】



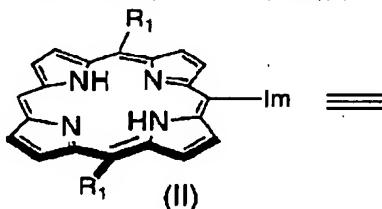
{式中、Mは、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoから成る群から選択される金属原子を表し、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表し、Imは、以下のイミダゾリル基Im₁またはIm₂：

【化6】



(式中、R₂は、水素原子またはメチル基を表す。)を表し、nは、1以上の整数を表す。ただし、一般式(I)の両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位していても、配位していないてもよい。)で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体を構成単位とするポリ(ポルフィリン)を提供する。

【0008】前記一般式(I)において、具体的には、R₁で表されるアルキル基は、炭素数1～20個を有す



(II)

るアルキル基であり；無置換アリール基は、炭素数6～14個のアリール基であり；アルキル置換アリール基は、炭素数1～18のアルキル基を置換基として有する炭素数6～14個のアリール基であり；アルキルオキシ置換アリール基は、炭素数1～18のアルキルオキシ基を置換基として有する炭素数6～14個のアリール基であるものを提供する。

20 【0009】また、より具体的には、前記一般式(I)において、Mが亜鉛原子であり、R₁がアルキル基であり、ImがIm₁(式中、R₂は、メチル基である。)であるものを提供する。

【0010】また、本発明は、上記一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法も提供する。本発明のポリ(ポルフィリン)の製造方法は、次の工程

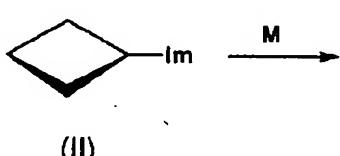
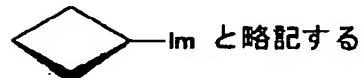
(a)～(c)：

(a) 一般式(II)で表されるポルフィリン単量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り。)をポル

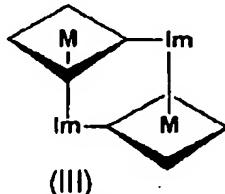
30 フィリンの中心金属として挿入し、一般式(III)で表される相補配位型二量体を得る工程と

【0011】

【化7】



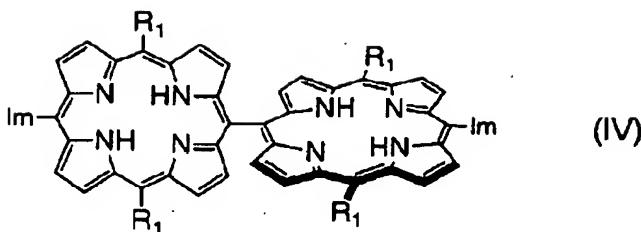
(II)



れるメソ型二量体を得る工程と

【0012】(式中、M、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。)；

(b) 前記工程(a)で得られた一般式(III)の相補配位型二量体から中心金属を除き、一般式(IV)で表さ



【0014】(式中、R₁、Imは、一般式(I)で規定した通りである。)；

(c) 前記工程(b)で得られた一般式(IV)のメソ型二量体に中心金属Mを挿入し、この中心金属とImを配位させることにより上記(1)の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)を得る工程を具備することを特徴とする。

【0015】前記工程(c)は、特に、極性溶媒非存在下で行われることを特徴とする。

【0016】さらに、本発明は、極性溶媒非存在下の溶媒中で、上記(4)に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備することを特徴とする一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法も提供する。

【0017】また、本発明は、極性溶媒非存在下の溶媒中で、上記(4)に記載の一般式(IV)で表されるメソ型二量体に、金属M(Mは、一般式(I)で規定した通り)の塩を中心金属として挿入する工程を具備する一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法において、前記重合すべきメソ型二量体のモル数に対する挿入すべき金属Mのモル数の割合を2未満に設定することを特徴とする、一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環に中心金属Mは配位していない。)の製造方法も提供する。

【0018】さらに、本発明は、極性溶媒非存在下の溶媒中で、上記(1)の一般式(I)(式中、M、R₁、Im、nは上記(1)で規定した通り。)で表されるポリ(ポルフィリン)に、所定量の極性溶媒を添加することを特徴とする、nの値が極性溶媒添加前よりも小さい一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)(ただし、両末端のポルフィリン環には中心金属Mが配位する。)を製造する方法も提供する。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)について詳細に説明する。

【0020】一般式(I)において、Mは、ポルフィリンの中心金属となり得る金属原子であって、Imにより表されるイミダゾリル基の窒素原子と配位し得るものであれば特に制限はない。Mで表される中心金属の具体例を挙げると、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoが含まれる。これらの中心金属のうち、Znが製造の容易性の観点から好ましい。

【0021】一般式(I)において、両末端のポルフィリン環の少なくとも一方には、中心金属Mが配位している

てもしないなくてもよい。即ち、本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)は、その両末端のポルフィリン環に中心金属Mが配位したものと、その一端のポルフィリン環にのみ中心金属が配位したものと、両末端のポルフィリン環に中心金属が配位していないものとが含まれる。

【0022】一般式(I)において、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される1の基を表す。

【0023】R₁により表されるアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。アルキル基の炭素数は、好ましくは、1～20、より好ましくは、7～18である。R₁により表されるアルキル基は、ポルフィリンの重合に障害がない限り置換基を有していてもよい。

【0024】R₁により表されるアルキル基の具体例には、n-ヘプチル、n-ノニル、n-ウンデシル、n-トリデシルが含まれる。

【0025】R₁により表されるアリール基としては、好ましくは、炭素数4～14、より好ましくは、6～12のものが含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ビフェニルを挙げることができる。

【0026】R₁により表されるアルキル置換アリール基において、アリール部分としては、好ましくは、炭素数6～14、より好ましくは、6～12のアリール基が含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ビフェニルを挙げることができる。

【0027】上記アリール基に置換するアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。この

アルキル基の炭素数は、好ましくは、1～18、より好ましくは、1～12である。置換するアルキル基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る数であり、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1～3個のアルキル基がo-、m-、p-位に置換することができる。これらのうち、o-位にアルキル基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0028】R₁により表されるアルキル置換アリール基の具体例としては、4-メチルフェニル、4-オクチ

ルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニルを挙げる

ことができる。

【0029】R₁により表されるアルキルオキシ置換アリール基において、アリール部分としては、上記アルキル置換アリール基で規定したアリール基と同義である。

【0030】上記アリール基に置換するアルキルオキシ基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキルオキシ基が含まれる。このアルキルオキシ基の炭素数は、好ましくは、1～20、より好ましくは、1～18である。置換するアルキルオキシ置換基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る数であり、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1～3個のアルキルオキシ基が。

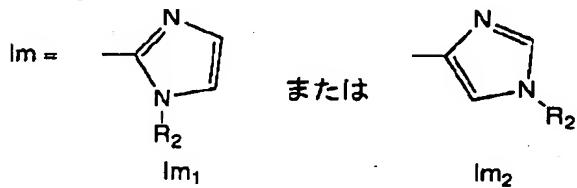
一、m-、p-一位に置換することができる。これらのうち、o-一位にアルキルオキシ基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0031】R₁により表されるアルキルオキシ置換アリール基の具体例としては、4-メトキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニルを挙げることができる。

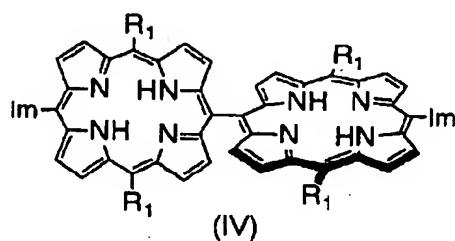
【0032】一般式(I)において、I_mで表される置換または非置換のイミダゾリル基には、以下のI_{m1}及びI_{m2}：

[0033]

【化9】



【0034】が含まれる。 I_{m_1} 及び I_{m_2} において、R



【0039】メソ型二量体を構成する2つの単量体の各置換基(M、R₁、I_m)は、互いに同じでも異なっていてもよいが、製造の容易性、精製の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。また、本発明のポリ(ポルフィリン)を構成する複数個のメソ型二量体は、

R_2 は、水素原子またはアルキル基を表す。 R_2 により表されるアルキル基の炭素数としては、ポルフィリンの重合に障害がない限り特に制限はないが、好ましくは、1～4である。 R_2 は、製造の容易性の観点からメチル基がより好ましい。

【0035】一般式(I)において、nは、ポリ(ポルフィリン)の用途に応じて1又はそれ以上の値に適宜設定することができ、その範囲に特に制限はない。例えば、本発明のポリ(ポルフィリン)をナノメートル単位

10 の光エネルギー伝達デバイスとして用いる場合には、繰り返し単位の長さ 1.4 nm から計算して、 n の最大値を 714 程度にまですることができる。また、ナノメートル単位を越えたより長いポリ（ポルフィリン）を所望する場合には、 n の値をさらに増加させることができ、例えば、 $800\sim1000$ 程度の値に設定することもできる。本発明者らは、現段階では、最大で n が 400 程度のポリ（ポルフィリン）の合成に成功している。

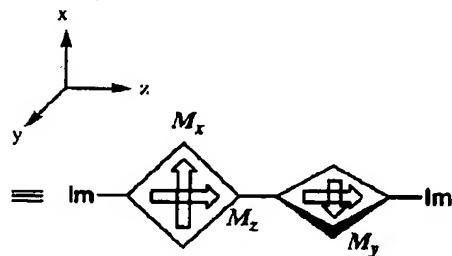
【0036】本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)は、以下に示すように、イミダゾリル基1

20 つが置換したポルフィリン単量体2つが、各々の単量体の4つのピロール核により形成されるp-軌道平面が互いに直交するように直接結合した二量体（以下、この二量体を「メソ型二量体」ともいう。）を構成単位として形成されるものであり、これらのメソ型二量体が、上下互い違いになるように鎖状に配置されている。

【0037】メン型二量体の立体構造は、本発明の一般式(1)で表される金属錯体のポリマーになってもそのまま維持される。

[0038]

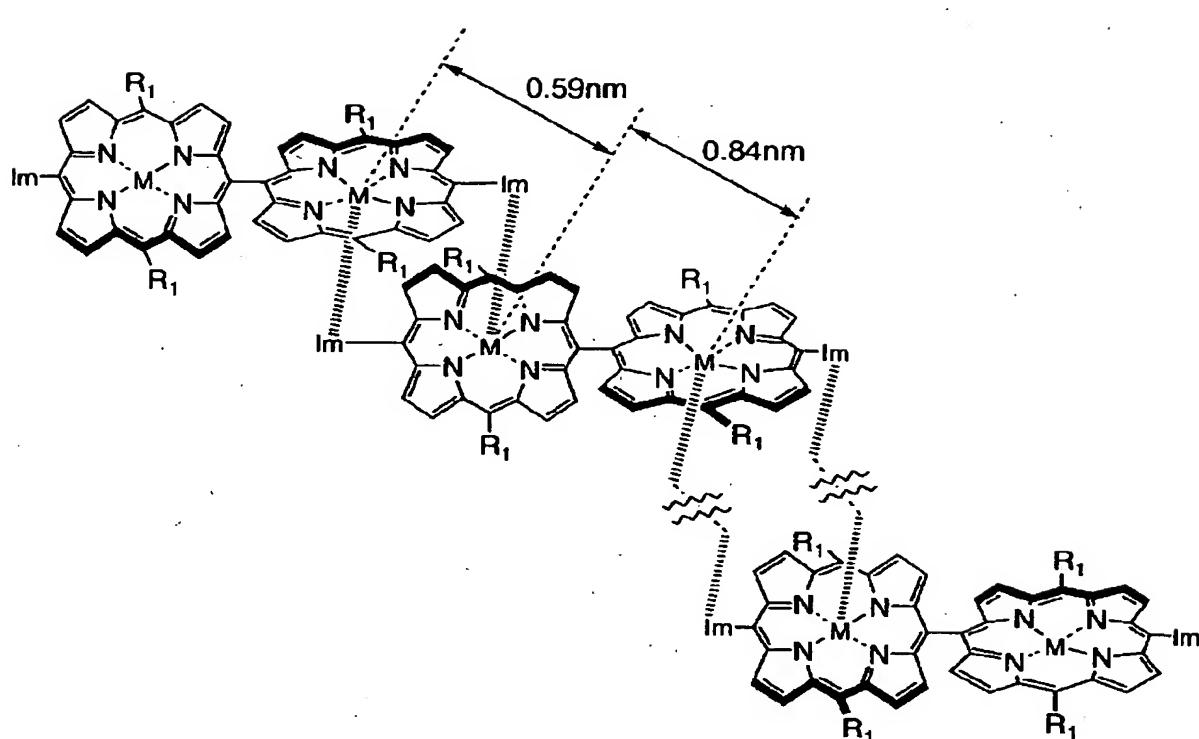
30 【化10】



互いに同じであっても異なっていてもよいが、製造の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。

[0040]

【化 1 1】



【0041】上記式に示すように、メソ型二量体単位において、互いに最も近い中心金属の距離（以下、「二量体内距離」ともいう。）は、0.84 nmであり、互いに最も近い、1つのメソ型二量体の中心金属と他のメソ型二量体の中心金属との距離（以下、「二量体間距離」ともいう。）は、0.59 nmである（Cerius (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 655-657(1994)) により推定）。

【0042】このように、本発明のポリ（ポルフィリン）のメソ型二量体間距離及びメソ型二量体内距離は、天然のアンテナリングのクロロフィル間距離に匹敵する短い距離にあるものである。例えば、Rhodopseudomonas acidophila由来のB850の二量体内距離は、0.95 nmであり、二量体間距離は、0.89 nmであるといわれている。このような短い距離にクロロフィルが配置されることにより、発色団の強い励起相互作用を誘発し、その結果得られる色素の励起子非局在化がビ、超高速励起ダイナミクスの源であるといわれている。このことからも、本発明のポリ（ポルフィリン）が電子伝達系を形成し得ることが強く推測される。

【0043】本発明のポリ（ポルフィリン）鎖の長さは、合成条件等により異なるが、110～550 nmの範囲のものであれば合成できることを確認しているが、この範囲外のものについても可能であると考えている。また、本発明のポリ（ポルフィリン）鎖の太さは、2.5 nm程度である。

【0044】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）は、溶媒の極性に依存して、メソ型二量体

間（1つのメソ型二量体と他のメソ型二量体の間）の配位結合を切断・再構築することができる。即ち、本発明のポリ（ポルフィリン）において、メソ型二量体間の配位結合は、溶媒の極性に応じて結合状態と解離状態との間の平衡状態にある。具体的には、極性溶媒非存在下では平衡は結合状態側にシフトし（多量体化）、極性溶媒存在下では平衡は解離状態側にシフトする（メソ型二量体化）。

【0045】メソ型二量体側にシフトさせ得る極性溶媒としては、メタノール、エタノール、ピリジン等を挙げることができる。また、多量体側にシフトさせ得る極性溶媒非存在下で用い得る溶媒としては、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等の非極性溶媒を挙げることができる。

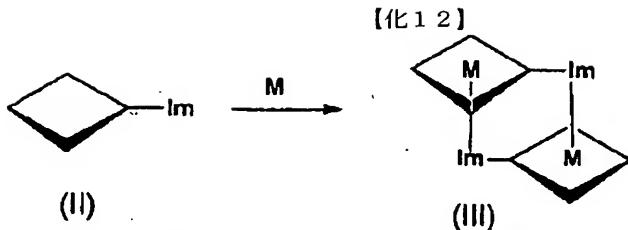
【0046】ポリ（ポルフィリン）のメソ型二量体間配位結合の解離・再構築は、ポリ（ポルフィリン）及び二量体に各々特有のソーラー帯における吸収スペクトルや蛍光スペクトルのピークの位置の変化により確認することができる。

【0047】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）の製造方法について説明する。

【0048】本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）は、次の工程（a）～（c）を経て製造することができる。

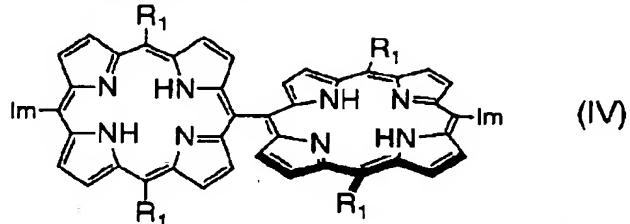
【0049】（a）一般式（II）で表されるポルフィリン単量体に、金属Mをポルフィリンの中心金属として挿入し、一般式（III）で表される相補配位型二量体を得る工程と

[0050]



【0051】(式中、M、 R_1 、 I_m は、一般式(I)で規定した通りである。)；

(b) 前記工程 (a) で得られた一般式 (III) の相補配位型二量体から中心金属を除き、一般式 (IV) で表さ



【0053】(式中、 R_1 、 I_m は、一般式(I)で規定した通りである。)；

(c) 前記工程 (b) で得られた一般式 (IV) のメソ型二量体に中心金属Mを挿入し、この中心金属と 1m を配位させることにより一般式 (I) で表されるポリ(ポリフィリン)を得る工程。

【0054】以下、本発明の一般式（I）で表されるポリ（ポルフィリン）の製造方法を、 $R_1 = n-C_7H_{15}$ 、 $M = Z^n$ であり、 $I_m = I_m^1$ ($R_2 = \text{メチル基}$) であるものを例に挙げて説明するが、他の置換基のものについても用いる化合物、触媒、反応温度等の反応条件を適宜変更することにより製造することができる。また、本発明のポリ（ポルフィリン）の製造方法は、これに限定されるものではない。

【0055】上記工程aの出発原料である一般式(II)で表されるポルフィリン単量体は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド、ホルムアルデヒド及びmeso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンを非極性溶媒中に溶解し、攪拌後、トリフルオロ酢酸を添加し、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンを添加することにより得られる。

【0056】上記反応において用いる1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド及びホルムアルデヒドは市販品を用いることができる。meso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンは、文献等に記載の方法に従い、オクタナール及びピロールから製造することができる。

【0057】1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド: ホルムアルデヒド: meso- (n-ヘプチル) ジピロロメタンの使用モル比は、通常、1:4:2 ~1:3:2に設定することができる。

【0058】非極性溶媒としては、クロロホルム、THF等を用いることができ、通常、化合物重量に対し50

れるメン型二量体を得る工程と

[0052]

10 【化 1 3】

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_1 \\
 | \\
 \text{H} \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{Im}
 \end{array}
 \quad (\text{IV})$$

0～1000倍の量用いる。

20 【0059】反応溶液に添加するトリフルオロ酢酸の量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、1~3倍モル使用することができる。これらの化合物の反応は、窒素のような不活性気体雰囲気下で、通常、室温付近の温度において、20~40分間攪拌することにより行う。

【0060】攪拌後の反応溶液に添加するジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンの量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、2~4倍モル使用することができる。この反応は、通常、30分

30 ～1時間攪拌することにより行う。

【0061】得られた反応溶液を重炭酸ナトリウム等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより一般式 (II) の粗生成物が得られる。この粗生成物は、必要に応じてカラムクロマトグラフィー等を用いて精製し、工程 a の出発物質として用いることができる。

【0062】工程 aにおいて、一般式 (II) のポルフィリン単量体を非極性溶媒に溶解し、亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液を添加することにより、一般式 (III) の相補配位型二量体が得られる。

40 【0063】一般式 (II) のポルフィリン単量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を用いることができ、通常、その量は、化合物重量に対し 100~200 倍量に設定することができる。

【0064】亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解したもの用いることができる。添加する亜鉛の量は、亜鉛に換算して、一般式 (II) の単量体に対して、5~20倍モル用いることができる。

50 [0065] 反応混合物は、通常、室温付近で、1~3

時間攪拌し、得られた反応溶液を水等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより、一般式 (II) で表される相補配位型二量体の粗生成物が得られる。

【0066】工程bにおいて、上記一般式 (III) で表される相補配位型二量体とヨウ素を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解したヘキサフルオロリン酸銀 (I) を添加、攪拌した後、ヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀 (I) をさらに添加し、攪拌する。反応溶液を水性溶媒で洗浄し、溶媒を除去する。残渣を酸性有機溶媒に溶解し、攪拌する。水性溶媒を添加後、有機溶媒で抽出することにより、一般式 (IV) で表されるメソ型二量体の粗生成物が得られる。

【0067】一般式 (III) で表される相補配位型二量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム等を、通常、化合物重量に対し500～1000倍量用いることができる。添加するヨウ素およびヘキサフルオロリン酸銀 (I) は、一般式 (III) の二量体に対して、それぞれ0.4～0.6倍モルおよび0.4～0.6倍モル用いることができる。

【0068】ヘキサフルオロリン酸銀 (I) を溶解する有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトン等を、ヘキサフルオロリン酸銀 (I) の重量に対し100～200倍量用いることができる。

【0069】攪拌は、通常、室温で、1～3時間行う。

【0070】更に添加するヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀 (I) の量は、一般式 (III) の二量体に対して、それぞれ、0.4～0.6倍モル及び0.4～0.6倍モルに設定することができる。反応溶液の攪拌は、通常、1～3時間行う。

【0071】反応溶液を洗浄する水性溶媒としては、重炭酸ナトリウム水溶液及び水等を用いることができる。

【0072】洗浄後の残渣を溶解させる酸性有機溶媒としては、反応混合物のpH値を1以下にすることができるものであり、例えば、メタノール/濃塩酸 (10:1) 混合物等を、化合物重量に対し200～500倍量用いることができる。反応溶液は、通常、室温で、20～40分攪拌する。

【0073】得られた反応溶液に添加する水性溶媒としては、水等を用いることができ、抽出有機溶媒としては、クロロホルム等を用いることができる。

【0074】この様にして得られた一般式 (III) のメソ型二量体の粗生成物は、必要に応じて、重炭酸ナトリウム水溶液及び水のような水性溶媒で洗浄後、クロマトグラフィー等により精製し、次の工程cに供することができる。

【0075】工程cでは、一般式 (III) のメソ型二量体を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解した亜鉛の塩を添加、攪拌することにより、一般式 (I) で表される本発明のポリ (ポルフィリン) が得られる。

【0076】工程cの反応に用いる非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を、化合物重量に対し100～200倍量用いることができる。

【0077】この反応混合物に添加する有機溶媒に溶解した亜鉛の塩の溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解した飽和溶液を用いることができる。添加する亜鉛の塩の量は、亜鉛に換算して、一般式 (III) のメソ型二量体に対して、5～20倍モル用いることができる。

10 【0078】反応は、通常、室温で、1～3時間攪拌することにより行い、本発明の一般式 (I) で表されるポリ (ポルフィリン) が得られる。

【0079】工程cの反応では、ほぼ100%の収率を達成することができる。従って、本発明の一般式 (I) のnの値は、工程cに供する亜鉛に対してメソ型二量体の量を調節することにより所望の値にすることができる。

【0080】得られた反応溶液は、水のような水性溶媒で洗浄し、溶媒を蒸発除去することにより、精製する。

20 【0081】本発明の一般式 (I) のポリ (ポルフィリン) において、その重合度 (n) および両末端のポルフィリン環の少なくとも一方に配位する金属Mの有無は、反応条件を適宜設定することによって所望の値および所望の状態に設定することができる。

【0082】本発明のポリ (ポルフィリン) を一旦重合した後に重合度を調節する場合には、ポリ (ポルフィリン) を非極性溶媒に溶解し、極性有機溶媒を適量添加する。即ち、極性溶媒の添加量を変化させることにより、一般式 (I) のnの値が1のポリ (ポルフィリン) か

30 ら、例えば、nの値が400程度のポリ (ポルフィリン) や、これよりも大きいポリ (ポルフィリン) まで自在に調節できる。この反応に用いる非極性溶媒として、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等を、極性有機溶媒としてはメタノール、エタノール等を用いることができる。添加する極性有機溶媒の量は、非極性溶媒体積100に対して、0～30用いることができる。反応は、通常、室温で数分間攪拌することにより行う。

【0083】上記方法に得られるポリ (ポルフィリン) は、その両末端のポルフィリン環に金属Mが配位したものである。

【0084】一方、本発明のポリ (ポルフィリン) の重合度をその合成過程で調節する場合には、一般式 (IV) のメソ型二量体のモル数に対する配位させるべき中心金属のモル数を適宜設定する。具体的には、一般式 (IV) のメソ型を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解した金属の塩を添加、攪拌する。この反応に用いる非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を、化合物重量に対し、100～200倍量用いることができる。

50 【0085】添加すべき金属の塩としては、一般式 (I) のMで規定した金属の酢酸塩、塩酸塩等を用いる

ことができる。金属の塩を溶解する有機溶媒としては、メタノール、エタノール等を用いることができる。

【0086】重合されるべきメソ型二量体のモル数に対して、配位させるべき金属の量を2倍モルよりも多くすると、メソ型二量体に依存して重合度が決定される。この場合、得られるポリ(ポルフィリン)は、その両末端に金属Mが配位したものが得られる。

【0087】一方、重合されるべきメソ型二量体のモル数に対して、添加する金属の量を2倍モルよりも少なく(例えば、1.0~1.5倍モル)に設定すると、その両末端に金属Mが配位していないポリ(ポルフィリン)であって、全ての重合されるべきメソ型二量体が重合した場合よりも小さい重合度を有するポリ(ポルフィリン)が得られる。

【0088】さらに、一般式(I)のポリ(ポルフィリン)において、その一方のポルフィリン環にのみ中心金属Mが配位したものの重合度の調整は、まず、一般式(IV)で表されるメソ型二量体において、一方のポルフィリン環にのみ中心金属を配位させたものを合成し、次いで、所望の重合度を有する本発明の一般式(I)で表されるポリ(ポルフィリン)であって、その両末端に中心金属が配位したものを添加することにより行うことができる。

【0089】

【実施例】本発明の実施例を以下に説明するが、本発明は、これに限定されるものではない。

【0090】本発明のポリ(ポルフィリン)を以下の方で製造した。

【0091】<合成例1>

1) 5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン(1)の合成
窒素雰囲気下、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド(4mmol)、ホルムアルデヒド(1.6mmol)及びmeso-(n-ヘプチル)ジピロロメタン(8mmol)を400mLのクロロホルムに溶解し、トリフルオロ酢酸(8mmol)を添加した。室温で30分攪拌後、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノン(1.2mmol)を添加し、反応混合物を更に1時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、有機層を蒸発させた。粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(溶出液:クロロホルム/アセトン=10:1)により精製し、表題の物質1が0.11mmol(収率2.8%)得られた。

【0092】質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値 587.2、計算値 587.31

λ_{abs} (クロロホルム) 414, 512, 554, 588, 643nm
¹H NMR(270MHz, CDCl₃) δ 10.12(s, 15, 1H), 9.50(d, J=4.9Hz, 3, 7, 2H), 9.42(d, J=4.9Hz, 12, 18, 2H), 9.35(d, J=4.6Hz, 2, 8, 2H), 8.73(d, J=4.6Hz, 13, 17, 2H), 7.69(im-5, s, 1H), 7.47(im-4, s, 1H), 4.91(t, J=7.8Hz, CH₂),

3.35(s, CH₃(im), 3H), 2.49(quintet, J=7.3Hz, CH₂), 1.77(quintet, J=7.3Hz, CH₂), 1.50(quintet, J=7.3Hz, C₂H₂), 1.32(m, CH₂), 0.89(t, J=7.3Hz, CH₃), -2.95(s, NH, 2H)。

【0093】2) ビス[5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリナート亜鉛(II)(2)の合成

10mLクロロホルム中の上記物質1(0.20mmol)の溶液にメタノール中の酢酸亜鉛・二水和物の飽和

10溶液3mLを添加した。室温で2時間攪拌後、反応溶液を水で洗浄し、蒸発に供し、表題の物質2が得られた(0.18mmol、収率88%)。

【0094】質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値 649.29、計算値 649.18、[2M+H]⁺に対する実測値 1297.0、計算値 1297.58

λ_{abs} (クロロホルム) 414, 512, 554, 588, 643nm

【0095】3) 15, 15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス-(n-ヘプチル)5, 5'-ビスピルフィリン(3)の合成

上記物質2(0.067mmol)及びヨウ素(0.0335mmol)を25mLのクロロホルムに溶解し、1mLのアセトニトリル中のヘキサフルオロリン酸銀(I)の溶液を添加した。室温で2時間攪拌後、ヨウ素(0.0335mmol)及びヘキサフルオロリン酸銀(I)(0.0335mmol)を添加し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、水で洗浄し、溶媒を蒸発により除去した。残渣を1mLのメタノール/濃塩酸(1:1)に溶解し、室温で30分間攪拌した。水を添加した後、溶液をクロロホルムで抽出し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。生成物を分取ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質3が0.012mmol(収率18%)得られた。

【0096】質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値 1172.65、計算値 1172.61

λ_{abs} (クロロホルム) 415, 453, 525, 562, 597, 657nm

【0097】4) [15, 15'-ビスピルフィリン-5, 5'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス-(n-ヘプチル)]の合成

上記物質2(0.067mmol)及びヨウ素(0.0335mmol)を25mLのクロロホルムに溶解し、1mLのアセトニトリル中のヘキサフルオロリン酸銀(I)の溶液を添加した。室温で2時間攪拌後、ヨウ素(0.0335mmol)及びヘキサフルオロリン酸銀(I)(0.0335mmol)を添加し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、水で洗浄し、溶媒を蒸発により除去した。残渣を1mLのメタノール/濃塩酸(1:1)に溶解し、室温で30分間攪拌した。水を添加した後、溶液をクロロホルムで抽出し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。生成物を分取ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質3が0.012mmol(収率18%)得られた。

【0098】質量分析(MALDI-TOF) [M+H]⁺に対する実測値 1172.65、計算値 1172.61

λ_{abs} (クロロホルム) 415, 453, 525, 562, 597, 657nm

【0099】5) [15, 15'-ビスピルフィリン-5, 5'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス-(n-ヘプチル)]の合成

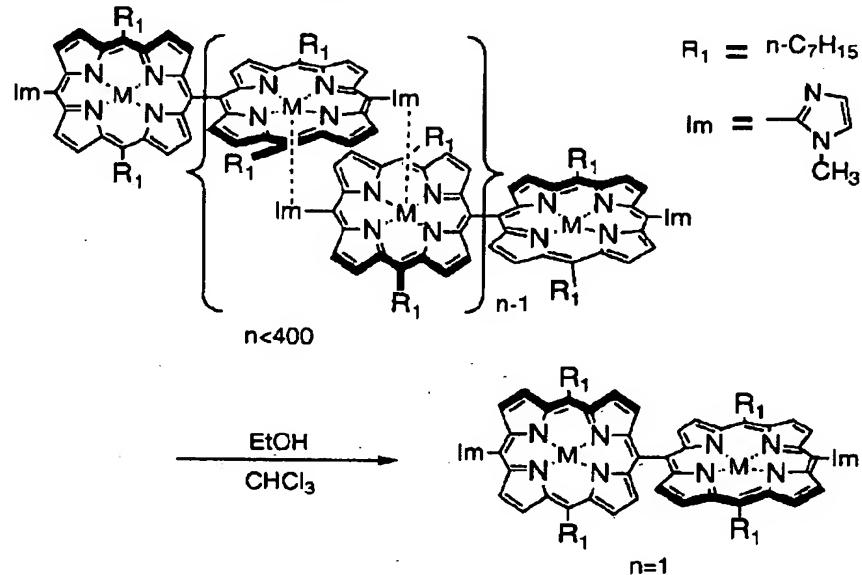
上記物質2(0.067mmol)及びヨウ素(0.0335mmol)を25mLのクロロホルムに溶解し、1mLのアセトニトリル中のヘキサフルオロリン酸銀(I)の溶液を添加した。室温で2時間攪拌後、ヨウ素(0.0335mmol)及びヘキサフルオロリン酸銀(I)(0.0335mmol)を添加し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、水で洗浄し、溶媒を蒸発により除去した。残渣を1mLのメタノール/濃塩酸(1:1)に溶解し、室温で30分間攪拌した。水を添加した後、溶液をクロロホルムで抽出し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。生成物を分取ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質3が0.012mmol(収率18%)得られた。

【0100】6) [15, 15'-ビスピルフィリン-5, 5'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス-(n-ヘプチル)]の合成

上記物質2(0.067mmol)及びヨウ素(0.0335mmol)を25mLのクロロホルムに溶解し、1mLのアセトニトリル中のヘキサフルオロリン酸銀(I)の溶液を添加した。室温で2時間攪拌後、ヨウ素(0.0335mmol)及びヘキサフルオロリン酸銀(I)(0.0335mmol)を添加し、反応混合物をさらに2時間攪拌した。反応溶液を重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで、水で洗浄し、溶媒を蒸発により除去した。残渣を1mLのメタノール/濃塩酸(1:1)に溶解し、室温で30分間攪拌した。水を添加した後、溶液をクロロホルムで抽出し、重炭酸ナトリウム水溶液及び水で洗浄した。生成物を分取ゲル浸透クロマトグラフィー{JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製}により精製し、表題の物質3が0.012mmol(収率18%)得られた。

2-イミダゾリル) -10, 10', 20, 20' -テトラキス (n-ヘプチル) 5, 5' -ビスピルフィリナート亜鉛 (II)]_n (4) の合成

クロロホルム 1 mL 中の上記物質 3 (0. 012 mmol 1) の溶液に、メタノール中の酢酸亜鉛・二水和物の飽和溶液 0. 3 mL を添加した。室温で 2 時間攪拌後、出発物質 3 は完全に消失したことを TLC により確認し



【0100】上記合成例 1 の方法で合成したポリ (スピルフィリン) 物質 4 ($n < 400$) をクロロホルム 3 mL の溶かし、0. 3 mL のエタノールを添加し、室温で数分攪拌することにより、メソ型二量体 ($n=1$) を得た。

【0101】このメソ型二量体 ($n=1$) は、後述する測定例 4 に供した。

た。この溶液を水で洗浄し、蒸発に供することにより、表記の物質 4 が濃い茶色の固体 (0. 012 mmol 1、収率 100%) として得られた。

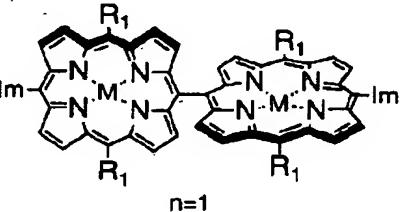
【0098】 λ_{abs} (クロロホルム) 412, 490, 584, 647 nm

【0099】<合成例 2>

【化14】

R₁ = n-C₇H₁₅

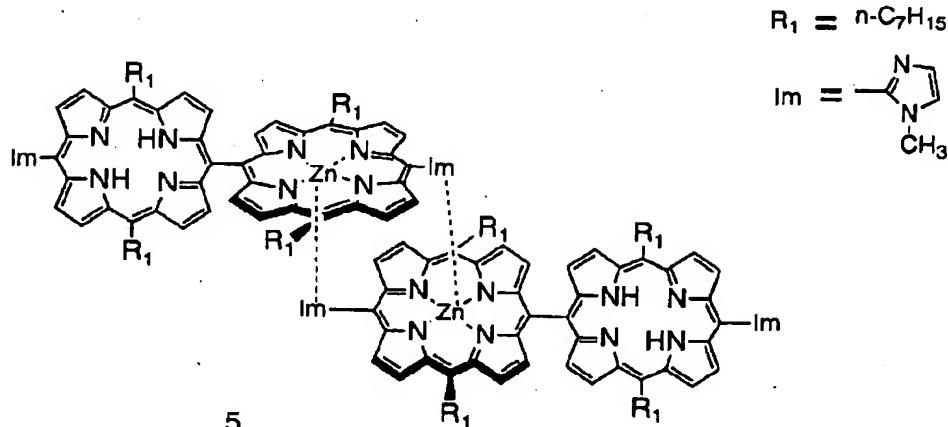
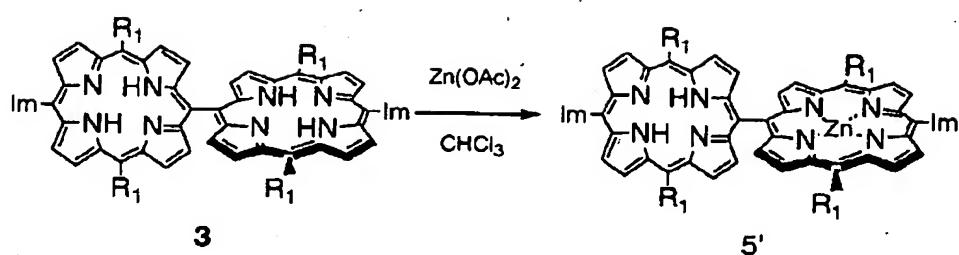
Im =



【0102】<合成例 3> 15, 15' -ビス (1-メチル-2-イミダゾリル) -10, 10', 20, 20' -テトラキス (n-ヘプチル) -5, 5' -ビスピルフィリナートモノ亜鉛錯体 (5') の合成

【0103】

30 【化15】



【0104】上記合成例1で得られた物質3 9. 49 μmol をクロロホルム1mLに溶かし、酢酸亜鉛飽和メタノール溶液1.4 μL を加え、室温で2時間攪拌した。UV等を確認後水で洗浄し、有機層を濃縮し、分取ゲル浸透クロマトグラフィー〔JA 2H及び2.5Hカラム(各々60cmの直列)を備える再循環型HPLCシステム、日本分析工業株式会社製〕により精製し、表題の物質5'が得られた(4.70 μmol 、収率49%)。

【0105】質量分析(TOF)m/e 1235.68(M)、計算値 1232.65(物質5'としての値)

紫外可視吸収スペクトル(CHCl₃) λ_{max} 415.5, 468, 521, 575, 625, 662nm

蛍光スペクトル(CHCl₃) λ_{max} 680(λ_{ext} 416nm)(紫外可視吸収スペクトル及び蛍光スペクトルは、上記物質5'の形態にあるものの値)。

【0106】¹H NMR(270MHz, CDCl₃) δ 9.65 & 9.61(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 13, 17, 4H), 9.47 & 9.49(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 3', 7', 4H), 9.38 & 9.33(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 12', 18', 4H), 9.09 & 9.07(d & d, J=4.6 Hz, 2, 8, 4H), 8.98(d, J=4.6Hz, 12, 18, 2H), 8.87(d, J=4.6Hz, 2', 8', 4H), 8.33 & 8.15(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 13', 17', 4H), 7.81(s, im-4', 2H), 7.59(s, im-5', 2H), 7.45(d, J=4.6Hz, 12, 18, 2H), 6.02(s, im-5, 2H), 5.74 & 5.76(d & d, J=4.6 & 4.6Hz, 3, 7, 4H), 5.14 & 4.82(br, CH₂, 16H), 3.58(s, CH₃(im'), 6H), 2.97, 2.75 & 2.44(br, C H₂, 16H), 1.94(s, CH₃(im), 6H), 1.55(br, CH₂), 0.94(t, J=6.8Hz, CH₃, 24H), -1.94(s, NH, 4H)。

【0107】<測定例1>上記合成例1で得られた[1, 5, 15'-ビス(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス(n-ヘプチル)5, 5-ビスピルフィリナート亜鉛(II)]_n(物質4)の分子量をゲル浸透クロマトグラフィー(JA 4HAカラム、45cm、排除限界 5×10^5 ダルトン、日本分析工業株式会社製)により測定した。

30. 【0108】図1に物質4のクロマトグラム(実線)を、標準混合物であるポリスチレンのクロマトグラム(波線)と併せて示す。

【0109】図1から明らかなように、物質4の溶出曲線は、分子量 5.5×10^5 の標準物質よりも前に溶出を開始し、 1×10^5 においてピークに達した。分子量 1×10^5 は、約80個のビス(イミダゾリルポルフィリン)単位(分子量1298)がイミダゾールと亜鉛との配位結合により結合しているものに相当する。

【0110】Cerius (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 34, 655-657(1994))を用いる分子量計算によれば、繰り返し単位の分子長は、1.43nmであると見積もられるので、物質4のポリ(ポルフィリン)鎖長は、最長550nm、分布のピークにおいて110nmになる。

【0111】<測定例2>物質4のクロロホルム溶液を雲母板上へ流延することによりキャストフィルムを調製した。キャストフィルムにおいて、本発明のポリ(ポルフィリン)の長さは、30~200nmを有し、厚みは0.7nmを有していた。

【0112】得られたフィルムの原子間力顕微鏡像(150nmの曲率を有する走査プローブ顕微鏡システムSP

13800N、セイコーインスツルメンツ社製)を図2に示す。

【0113】図2から明らかなように、キャストフィルムは、ワイヤー様構造を有していた。ほとんどのワイヤーの長さは、30ないし200nmの範囲にあった。典型的なワイヤーをより詳細に観察することにより、分子の厚みは、0.7nmであると見積もられた。これらの結果は、本発明のポリ(ポルフィリン)が一次元的に広がる連鎖であると結論付けることと矛盾がないと考える。

【0114】<測定例3>上記合成例1で得られた物質4の吸収スペクトルを測定し(島津製作所社製UV3100PC)、イミダゾリルポルフィリンの亜鉛との複合体(上記合成例1で得られた物質3)及び遊離塩基型イミダゾリルポルフィリン(上記合成例1で得られた物質1)の吸収スペクトルと比較した。溶媒としては、何れもクロロホルムを用いた。

【0115】得られた吸収スペクトルを図3に示す。図3中、太い実線は物質4を、実線は物質3を、点線は物質1を表す。

【0116】図3から、物質4は、412及び490nmに2つのピークを有する。これに対して、物質1は、414nmに単一ピークを有し、物質3は、415及び453nmに2つのピークを有することが分かる。

【0117】<測定例4>クロロホルム中の物質4に対

する極性溶媒の影響を吸収スペクトルにより検討し、極性溶媒と重合度との関係を調べた。

【0118】クロロホルム100体積に対して、0、1、2、3、4、5、7、9、10、12、14、16、20、25及び30体積の量のエタノールを添加し、各々の吸収スペクトルを観察した。

【0119】得られた吸収スペクトルを図4に示す。図4中、矢印が示す方向は、その方向にエタノール濃度を高めたスペクトルであることを示している。

【0120】図4から明らかなように、本発明のポリ(ポルフィリン)に特有のソーラー帯における2つのピークの幅は、エタノールの添加により狭まり、長波長側(490nm)のピークは、等吸収点(478nm)を通過してより短い波長へシフトする。この短波長側へのシフトは、30%エタノールの添加により飽和に達し、41nmのピーク幅になった。この41nmのピーク幅は、物質3(メソ型二量体)に対応する波長である。

【図面の簡単な説明】

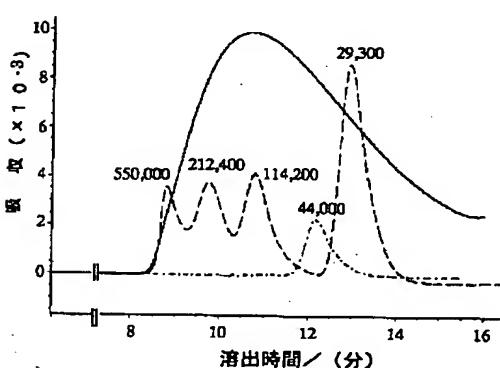
【図1】図1は、本発明のポリ(ポルフィリン)の分子量を測定するためのゲル浸透カラムクロマトグラム。

【図2】図2は、本発明のポリ(ポルフィリン)のキャストフィルムの原子間力顕微鏡写真。

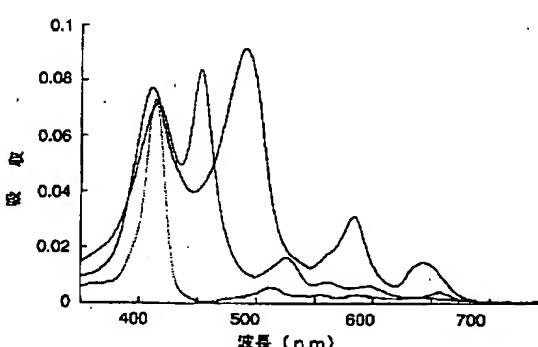
【図3】実施例で得られた化合物の吸収スペクトル。

【図4】本発明のポリ(ポルフィリン)への極性溶媒の影響を検討するための吸収スペクトル。

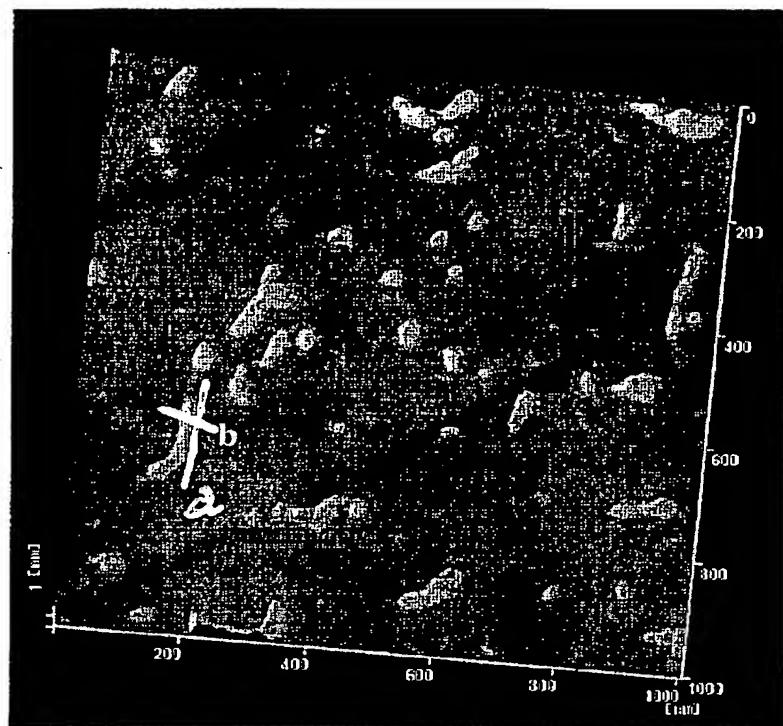
【図1】



【図3】



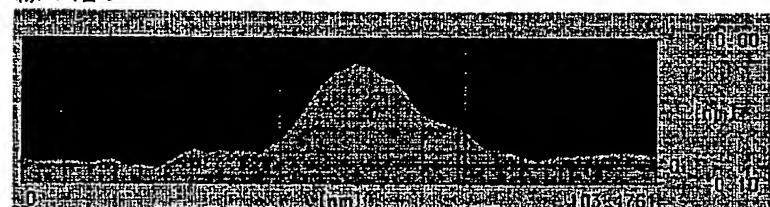
【図2】



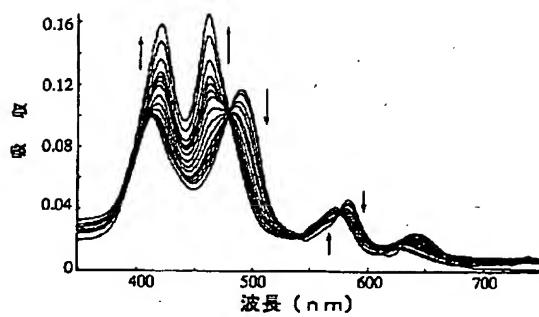
線 a 沿い



線 b 沿い



【図4】



フロントページの続き

(72)発明者 釘宮 慎一

奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎A
-406

F ターム(参考) 4C050 PA05 PA07

4J030 CA01 CA03 CB01 CC04 CC05
CC30 CD11 CE02 CG01 CG06

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-253883

(43)Date of publication of application : 18.09.2001

(51)Int.CI. C07D487/22
 C08G 79/00
 H01B 1/12
 H01L 31/04

(21)Application number : 2000-068766 (71)Applicant : NARA INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY

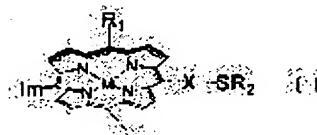
(22)Date of filing : 13.03.2000 (72)Inventor : OBUIE YOSHIAKI OGAWA KAZUYA

(54) NEW MERCAPTO-SUBSTITUTED IMIDAZOLYLPORPHYRIN METAL COMPLEX MONOMER, POLYMER HAVING THE SAME AS RECURRING UNIT AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME

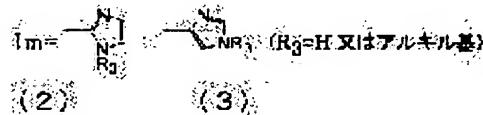
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a device which is a transmitting device of an extremely minute light energy and electronic energy in a nanometer scale capable of being applied and developed to an artificial photosynthesis and a new material for solar cells, allows to strongly and stably connect to the surface of an electrode, has easiness of connection and disconnection and is formed by self- organization.

SOLUTION: This mercapto-substituted imidazolylporphyrin metal complex monomer is represented by general formula (1) and the polymer has the metal complex monomer as a monomer.



R₁ = アルキル基、環状のアリール基、アルキル環状アリール基、
 又はアルキルオキシアルキル基
 M = Zn, Ga, Ru, Fe, Co
 X = アリーレン基又はアルキレン基の少なくとも一方を有する基
 R₂ = H 又はアルキル基



(2) (3)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.03.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3383839

[Date of registration] 27.12.2002

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-253883

(P2001-253883A)

(43)公開日 平成13年9月18日 (2001.9.18)

(51)Int.Cl.⁷
C 07 D 487/22
C 08 G 79/00
H 01 B 1/12
H 01 L 31/04

識別記号

F I
C 07 D 487/22
C 08 G 79/00
H 01 B 1/12
H 01 L 31/04

テマコード(参考)
4 C 050
4 J 030
Z 5 F 051
Z

審査請求 有 請求項の数16 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願2000-68766(P2000-68766)

(22)出願日 平成12年3月13日 (2000.3.13)

(71)出願人 598169457
奈良先端科学技術大学院大学長
奈良県生駒市高山町8916-5
(72)発明者 小夫家 芳明
奈良県生駒市高山町8916-5 大学宿舎D
-107
(72)発明者 小川 和也
奈良県生駒市高山町8916-12 高山サイエ
ンスプラザ407号
(74)代理人 100058479
弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

最終頁に続く

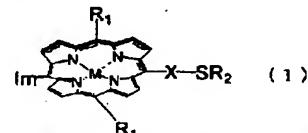
(54)【発明の名称】 新規なメルカブト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体及びこれを繰り返し単位として有する重合体並びにこれらの製造方法

(57)【要約】

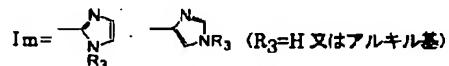
【課題】 人工光合成および新規な太陽電池材料へ応用展開することのできるナノメートル単位の極めて微小な光エネルギー、電子エネルギー伝達デバイスであつて、電極表面と強く安定に接合することができ、かつ結線・断線が容易な自己組織化で構築されたデバイスを提供すること。

【解決手段】 次の一般式(1)により表されるメルカブト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体、及びこれを単量体として有する重合体。

【化1】



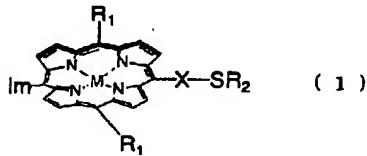
R₁=アルキル基、無置換アリール基、アルキル置換アリール基
又はアルキルオキシ置換アリール基
M=Zn, Ga, Ru, Fe, Co
X=アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二面の基
R₂=H 又はセチル基



【特許請求の範囲】

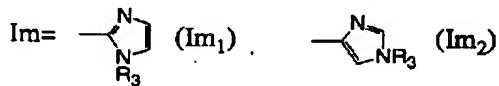
【請求項 1】 次の一般式(1)：

【化 1】



{式中、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基及びアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される基を表し、M₁は、Z_n、G_a、R_u、F_e及びC_oからなる群から選択される金属を表し、X₁は、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基を表し、R₂は、水素原子又はアセチル基を表し、I_{m1}は、以下のI_{m1}又はI_{m2}：

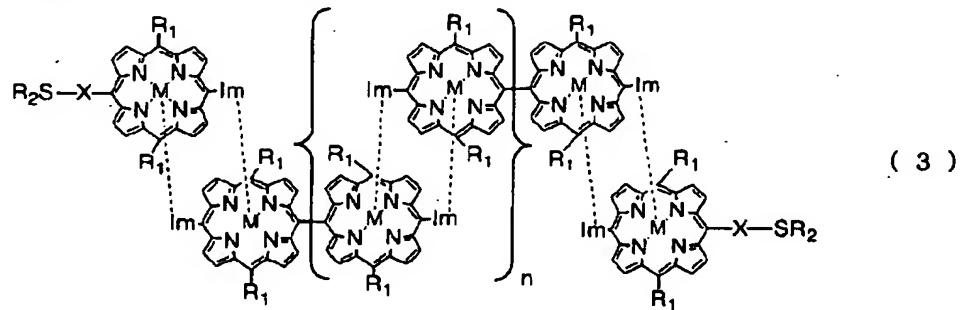
【化2】



(式中、R₃は、水素原子又はアルキル基を表す。)により表されるイミダゾリル基を表す。}で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体。

【請求項2】 一般式(1)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(CH₂)_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14のアリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である請求項1に記載のメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体单量体。

【請求項3】 一般式(1)において、R₁が、炭素原



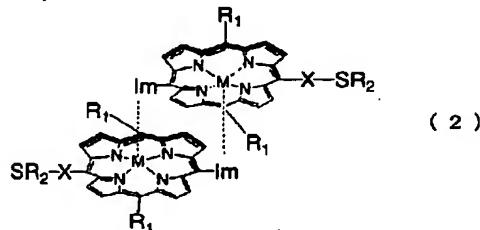
{式中、R₁、M、R₂、X、Im (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおりであり、nは、0以上の整数を表す。} で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体) メルカプト置換。

【請求項 8】 一般式 (3) において、 R_1 が、炭素原

子数3～20のアルキル基であり、MがZ_nであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、I_mがI_{m1}（式中、R₃は、メチル基）である請求項2に記載の一般式（1）で表されるポルフィリン金属錯体単量体。

【請求項4】 次の一般式(2)：

【化3】



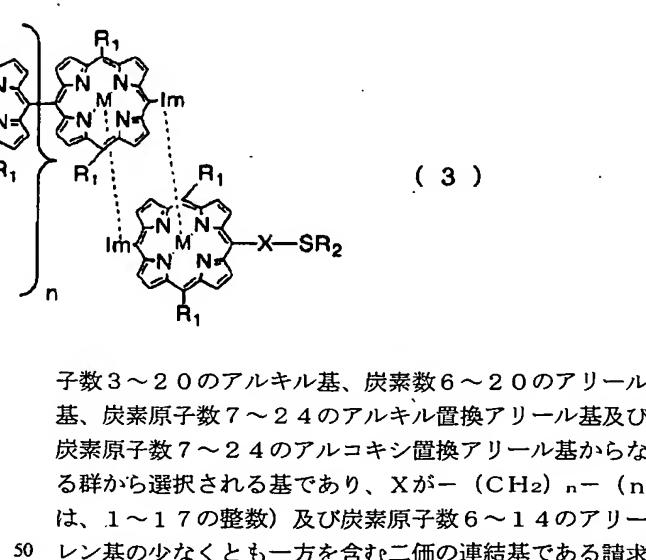
{式中、R₁、M、R₂、X、Im (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおり。} で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体。

【請求項5】 一般式(2)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(CH₂)_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14のアリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である請求項4に記載のメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体。

【請求項6】 一般式(2)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZ_nであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、I_mがI_{m1} (式中、R₃は、メチル基) である請求項5に記載のポルフィリン金属錯体二量体。

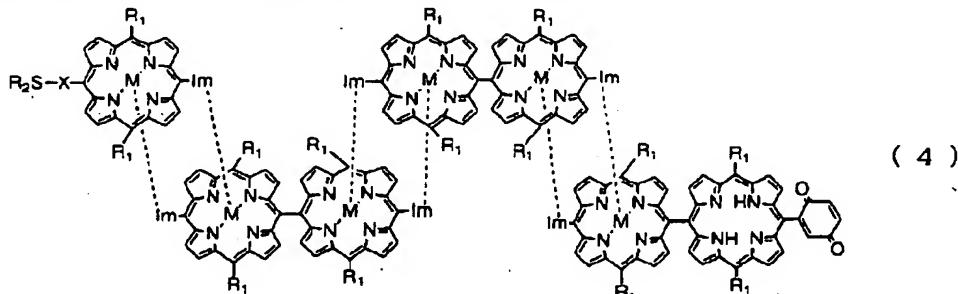
【請求項 7】 次の一般式 (3) :

【化4】



項7に記載の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【請求項9】 一般式(3)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZ_nであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、Im



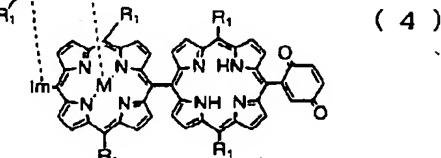
(式中、R₁、M、R₂、X、Im (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおりであり、nは、0以上の整数を表す。) で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【請求項11】 一般式(4)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが-(CH₂)_n- (nは、1～17の整数) 及び炭素原子数6～14のアリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である

がIm₁ (式中、R₃は、メチル基) である請求項8に記載の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【請求項10】 次の一般式(4)：

【化5】



請求項10に記載の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

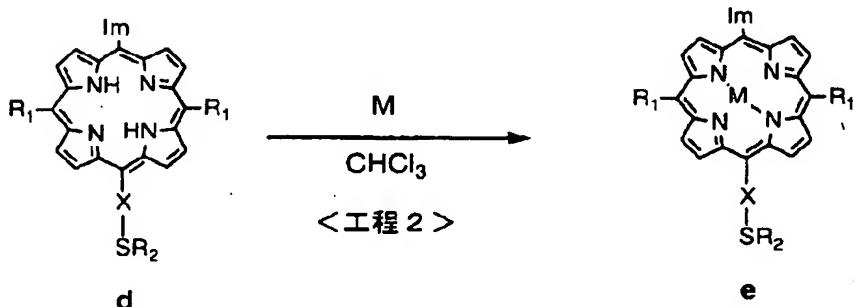
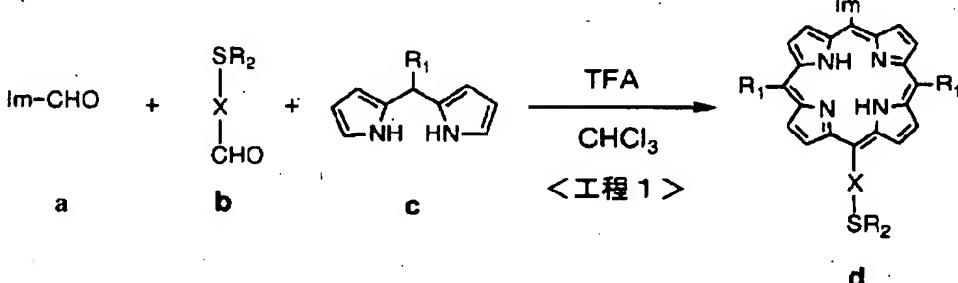
【請求項12】 R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZ_nであり、Xがフェニレン基であ

り、R₂がアセチル基であり、ImがIm₁ (式中、R₃は、メチル基) である請求項10に記載の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【請求項13】 下記の工程1及び2：

1) 次の式(a)～(c)の化合物：

【化6】



(式中、Im (R₃を含む) 、X、R₁及びR₂は請求項1で規定したとおり。) と、トリフルオロ酢酸を反応させ、式(d) (式中、Im (R₃を含む) 、X、R₁及びR₂は請求項1で規定したとおり。) で表されるポルフィリンを得る工程；

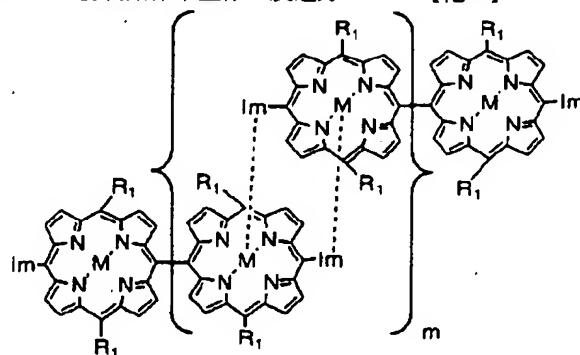
2) 工程1で得られたポルフィリンに、金属M (Mは、請求項1で規定したとおり。) を中心金属として挿入する工程を有し、前記工程1及び2が、配位性溶媒非存在下で行われることを特徴とする請求項4に記載される一

50 般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体二量体の製造

方法。

【請求項14】 請求項4に記載される一般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体二量体を配位性溶媒に溶解することを特徴とする請求項1に記載される一般式

(1)で表されるポルフィリン金属錯体単量体の製造方



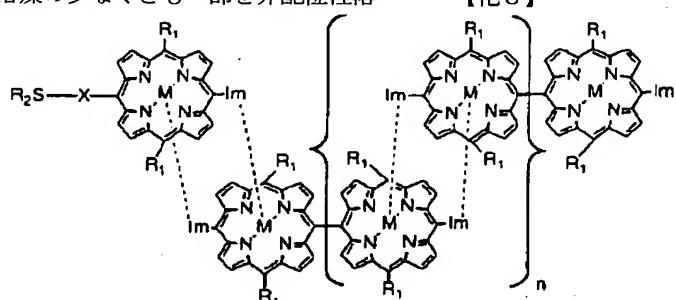
(e)

{式中、R₁、Im (R₃を含む) 及びMは、それぞれ、一般式(1)のR₁、Im (R₃を含む) およびMと同義であり、mは、0以上の整数を表す。}で表されるポリ(イミダゾリルポルフィリン)を配位性溶媒に溶解し、次いで、前記配位性溶媒の少なくとも一部を非配位性溶

媒で置換することを特徴とする請求項7に記載される一般式(3)の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の製造方法。

20 【請求項16】 次の式(f) :

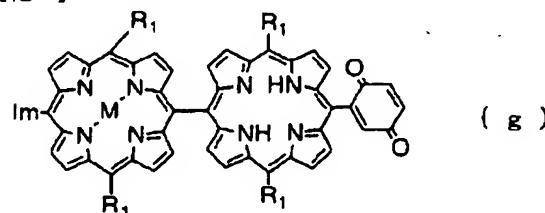
【化8】



(f)

式中、{式中、R₁、R₂、X、Im (R₃を含む)、Mは、一般式(1)で規定した通りであり、nは0以上の整数を表す。}で表される片端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)と、次の式(g) :

【化9】



(g)

{式中、R₁、Im (R₃を含む)、Mは、一般式(1)で規定した通り。}で表されるイミダゾリルポルフィリン-キノニルポルフィリン二量体を配位性溶媒存在下に混合することを特徴とする前記一般式(4)のポルフィリンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規なポルフィリン金属錯体及びそれらの製造方法に関する。より詳細には、本発明は、メルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体およびこれを構成単位として有する多量体であって、それが有するメルカプト基を介して電極と接合することができるものに関する。

40 【0002】本発明のポルフィリン金属錯体単量体を構成単位として有する多量体は、ナノメートルないしサブマイクロメートル単位の極めて微小な光エネルギー及び電子エネルギー伝達ディバイスとなり得る。具体的には、本発明のポルフィリン金属錯体を構成単位として有する多量体は、人工光合成システムおよび太陽電池等の材料として利用することができる。

【0003】

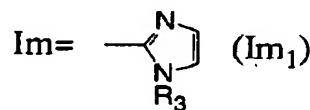
【従来の技術】ポルフィリン金属錯体は、4個のピロール核が4個のメチル基により架橋された環状テトラピロールの中心に金属が挿入された錯体である。ポルフィリン環二重結合が一つ還元された構造をクロリンと呼び、

クロロフィルはクロリン骨格に中心金属としてマグネシウム (II) が挿入されたものである。クロロフィルは光合成蛋白質系で光エネルギーを捕集・伝達するアンテナ錯体、電子の伝達を行なっているスペシャルペア、フェオフィチン(金属は挿入されてない)として機能し、最後にベンゾキノニルへ電子が伝達され貯蔵される。

【0004】分子レベルでの電線は光電デバイスあるいは電子伝達、エネルギー伝達を行なう光合成機能としての重要性から様々な研究がなされている。ポルフィリン金属錯体はその共役π電子特性から分子電線の材料として適しており、金等の電極に接合されたポルフィリンの報告がいくつかされている。

【0005】例えば、坂田等はチオール基を介してポルフィリンを金表面に自己集合させている (Chem. Lett. 1447 (1994), Chem. Lett. 907 (1996), Chem. Commun. 57 (1998), Chem. Lett. 267 (1998))。しかし、電気化学測定、金電極表面における発光実験等は詳細に検討されているが電線への展開がなされていない。Lindseyらは最近、チオール誘導体を置換基とするポルフィリン単量体を合成した (J. Org. Chem. 64, 8635 (1999))。チオール誘導体によって、例えばアセチル誘導体は金表面に接合するがピバロイル基は接合しないといった興味深い知見は得られているが、共有結合によるポルフィリンの多量化は今後の課題となっている。共有結合を用いてのポルフィリンの多量化による電線の構築には合成および精製に時間と労力を要する、連鎖の結線・断線が容易でないという問題があり、成功例は報告されていない。また、高橋等およびその他は太陽電池の材料として研究しているが (J. Phys. Chem. B, 103, 4868 (1999), J. Phys. Chem. B, 101, 991 (1997), J. Phys. Chem., 91, 3055 (1987))、単純なポルフィリン化合物やそれらの混合物を用いて最高18.9%の光电流効率を得ているが、電極への接合法、ポルフィリン化合物の選択に改良の余地があると思われる。

【0006】



【0011】(式中、R₃は、水素原子又はアルキル基を表す。)により表されるイミダゾリル基を表す。)で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体。

【0012】(2) 一般式 (1)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(CH₂)_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14のアリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である。

【発明が解決しようとする課題】本発明は、人工光合成および新規な太陽電池材料へ応用展開することのできるナノメートル単位の極めて微小な光エネルギー、電子エネルギー伝達デバイスであって、電極表面と強く安定に接合することができ、かつ結線・断線が容易な自己組織化で構築されたデバイスを提供することを目的とする。

【0007】また、本発明は、上記デバイスの製造方法を提供することも目的とする。

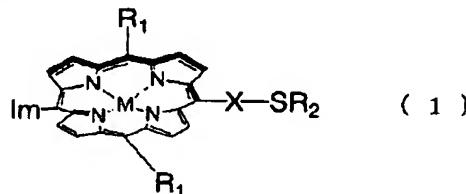
10 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ポルフィリン金属錯体に特定のイミダゾリル基および特定のメルカプト基を結合させたイミダゾリルポルフィリンを見出し、これを構成単位として有する多量体により上記目的が解決できることを確認し、本発明を完成した。

【0009】すなわち、本発明は、次の化合物およびそれらの製造方法を提供する:

(1) 次の一般式(1):

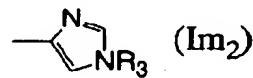
20 【化10】



【0010】(式中、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基及びアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される基を表し、M

30 は、Zn、Ga、Ru、Fe及びCoからなる群から選択される金属を表し、Xは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基を表し、R₂は、水素原子又はアセチル基を表し、Imは、以下のIm又はIm₁又はIm₂:

【化11】

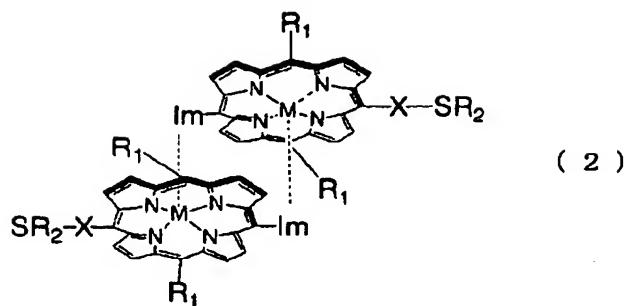


40 る上記(1)に記載のメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体。

【0013】(3) 一般式(1)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZnであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、ImがIm₁(式中、R₃は、メチル基)である上記(2)に記載の一般式(1)で表されるポルフィリン金属錯体単量体。

【0014】(4) 次の一般式(2):

【化12】



【0015】 {式中、R₁、M、R₂、X、I m (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおり。} で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体。

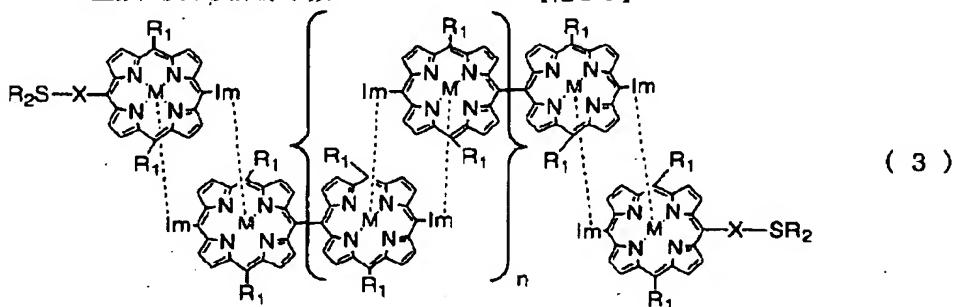
【0016】(5) 一般式(2)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(CH₂)_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14の

アリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である上記(4)に記載のメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体。

【0017】(6) 一般式(2)において、 R_1 が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、 M が Z_n であり、 X がフェニレン基であり、 R_2 がアセチル基であり、 I_m が I_{m1} (式中、 R_3 は、メチル基) である上記(5)に記載のポルフィリン金属錯体二量体。

〔0018〕 (7) 次の一般式 (3) :

【化13】



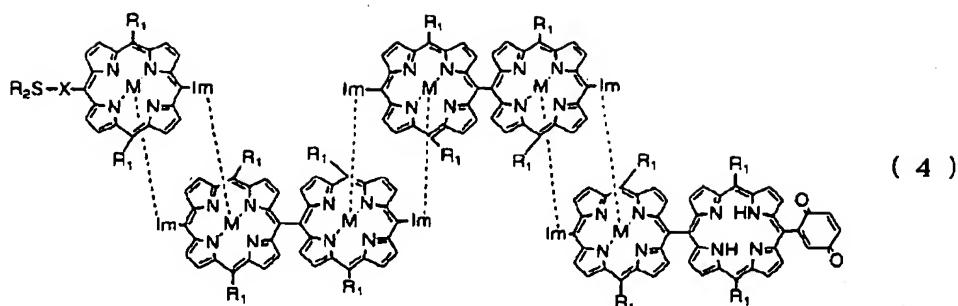
【0019】(式中、R₁、M、R₂、X、Im (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおりであり、nは、0以上の整数を表す。) で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)メルカプト置換。

【0020】(8) 一般式(3)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(CH₂)_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14の

アリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基である上記(7)に記載の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【0021】(9) 一般式(3)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZ_nであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、I_mがI_{m1} (式中、R₃は、メチル基) である上記(8)に記載の両端にメルカブト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)

40 【0022】(10) 次の一般式(4) :



【0023】(式中、R₁、M、R₂、X、Im (R₃を含む) は、請求項1で規定したとおりであり、nは、0以上の整数を表す。) で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【0024】(11) 一般式(4)において、R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素原子数7～24のアルキル置換アリール基及び炭素原子数7～24のアルコキシ置換アリール基からなる群から選択される基であり、Xが—(C_{H₂})_n—(nは、1～17の整数)及び炭素原子数6～14のアリーレン基の少なくとも一方を含む二価の連結

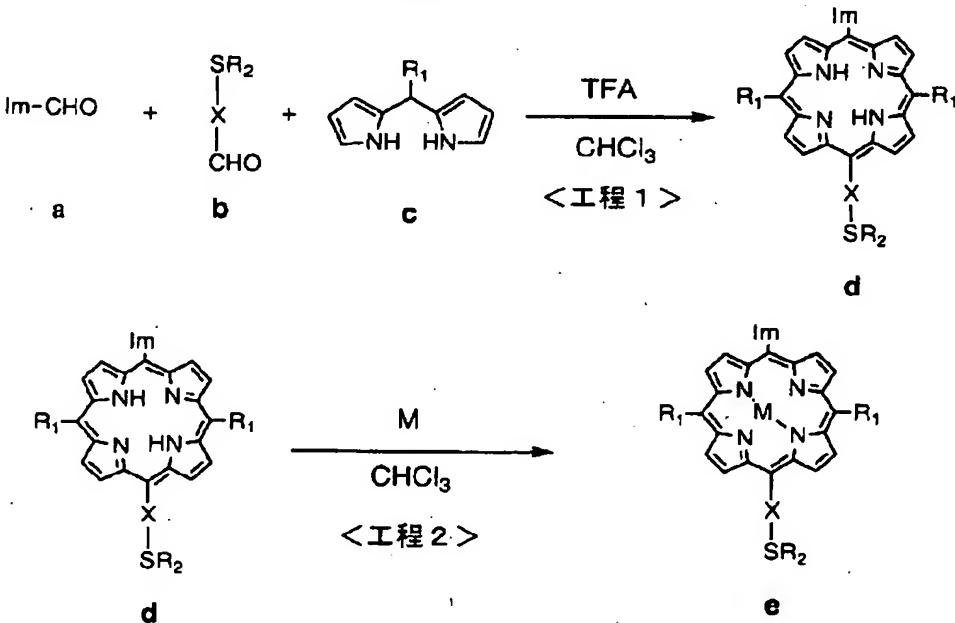
基である上記(10)に記載の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【0025】(12) R₁が、炭素原子数3～20のアルキル基であり、MがZnであり、Xがフェニレン基であり、R₂がアセチル基であり、ImがIm₁ (式中、R₃は、メチル基)である上記(10)に記載の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)。

【0026】(13) 下記の工程1及び2：

1) 次の式(a)～(c)の化合物：

【化15】



【0027】(式中、Im (R₃を含む)、X、R₁及びR₂は請求項1で規定したとおり。) と、トリフルオロ酢酸を反応させ、式(d) (式中、Im (R₃を含む)、X、R₁及びR₂は請求項1で規定したとおり。) で表されるポルフィリンを得る工程；

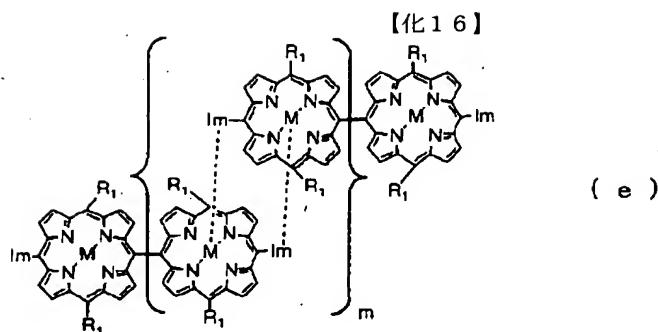
2) 工程1で得られたポルフィリンに、金属M (Mは、請求項1で規定したとおり。)を中心金属として挿入する工程を有し、前記工程1及び2が、配位性溶媒非存在下で行われることを特徴とする上記(4)に記載される

一般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体二量体の製造方法。

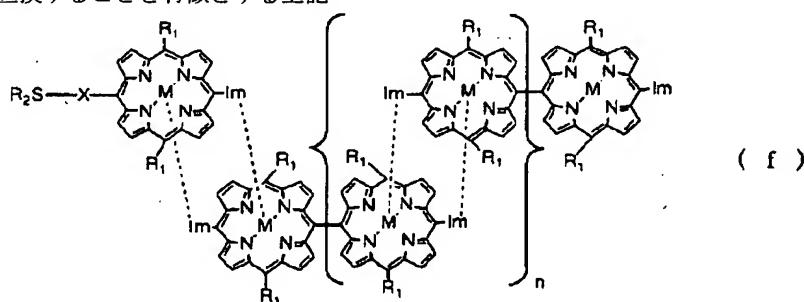
【0028】(14) 上記(4)に記載される一般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体二量体を配位性溶媒に溶解することを特徴とする上記(1)に記載される一般式(1)で表されるポルフィリン金属錯体単量体の製造方法。

【0029】(15) 上記(4)に記載される一般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体二量体と、次の

式(e) :

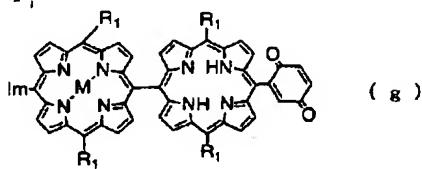


【0030】 {式中、R₁、Im (R₃を含む) 及びMは、それぞれ、一般式(1)のR₁、Im (R₃を含む) およびMと同義であり、mは、0以上の整数を表す。} で表されるポリ(イミダゾリルポルフィリン)を配位性溶媒に溶解し、次いで、前記配位性溶媒の少なくとも一部を非配位性溶媒で置換することを特徴とする上記



【0032】式中、{式中、R₁、R₂、X、Im (R₃を含む)、Mは、一般式(1)で規定した通りであり、nは0以上の整数を表す。} で表される片端にメルカブト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)と、次の式(g) :

【化18】



【0033】 {式中、R₁、Im (R₃を含む)、Mは、一般式(1)で規定した通り。} で表されるイミダゾリルポルフィリン-キノニルポルフィリン二量体を配位性溶媒存在下に混合することを特徴とする前記一般式(4)のポルフィリンの製造方法。

【0034】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一般式(1)で表されるメルカブト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体及びこれを構成単位として有する、一般式(2)～(4)で表される多量体を詳細に説明する。

【0035】上記一般式(1)において、Mは、Zn(II)

(7)に記載される一般式(3)の両端にメルカブト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の製造方法。

【0031】(16) 次の式(f) :

【化17】

I)、Ga(III)、Fe(II)、Co(II)及びRu(II)からなる群から選択される金属を表すが、ポルフィリンの30 中心金属となり得る金属であればこれら以外の金属であってもよい。Mは、製造の容易性の観点からZn(II)が好ましい。

【0036】一般式(1)において、R₁は、アルキル基、無置換のアリール基、アルキル置換アリール基およびアルキルオキシ置換アリール基からなる群から選択される基を表す。一般式(1)が有する2つのR₁は、同じであっても互いに異なっていてもよいが、同じであることが製造上の容易性の観点から好ましい。

【0037】R₁により表されるアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。アルキル基の炭素数は、好ましくは、3～20、より好ましくは、7～18である。R₁により表されるアルキル基は、一般式(1)のポルフィリンを構成単位として多量体を重合する際に障害がなく、また、この多量体が光エネルギー、電子エネルギー伝達機能を有する限り置換基を有していてもよい。

【0038】R₁により表されるアルキル基の具体例には、n-ヘプチル、n-ノニル、n-ウンデシル、n-トリデシルが含まれる。

50 【0039】R₁により表されるアリール基としては、

好ましくは、炭素数6～20、より好ましくは、6～12のものが含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ビフェニルを挙げることができる。

【0040】R₁により表されるアルキル置換アリール基において、アリール部分としては、好ましくは、炭素数6～14、より好ましくは、6～12のアリール基が含まれ、具体的には、フェニル、ナフチル、ビフェニルを挙げることができる。

【0041】上記アリール基に置換するアルキル基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキル基が含まれる。このアルキル基の炭素数は、好ましくは、1～18、より好ましくは、1～12である。置換するアルキル基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る位置及び数であり、一般式(1)のポルフィリンを構成単位として多量体を重合する際に障害がなく、また、この多量体が光エネルギー、電子エネルギー伝達機能を有する限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1～3個のアルキル基がo-、m-、p-位に置換することができる。これらのうち、o-位にアルキル基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0042】R₁により表されるアルキル置換アリール基の具体例としては、4-メチルフェニル、4-オクチルフェニル、2, 4, 6-トリメチルフェニルを挙げることができる。

【0043】R₁により表されるアルキルオキシ置換アリール基において、アリール部分としては、上記アルキル置換アリール基で規定したアリール基と同義である。

【0044】上記アリール基に置換するアルキルオキシ基には、直鎖、分岐鎖、環状のアルキルオキシ基が含まれる。このアルキルオキシ基の炭素数は、好ましくは、1～20、より好ましくは、1～18である。置換するアルキルオキシ置換基の数及びそれらの置換位置は、アリール基に置換し得る数及び位置であり、一般式(1)のポルフィリンを構成単位として多量体を重合する際に障害がなく、また、この多量体が光エネルギー、電子エネルギー伝達機能を有する限り特に制限はないが、製造の容易性、溶解度等を考慮すると、1～3個のアルキルオキシ基がo-、m-、p-位に置換することができる。これらのうち、o-位にアルキルオキシ基が置換したものは、所望しない副反応を抑える点で好ましい。

【0045】R₁により表されるアルキルオキシ置換アリール基の具体例としては、4-メトキシフェニル、4-オクチルオキシフェニル、4-ドデシルオキシフェニルを挙げることができる。

【0046】一般式(1)において、Xは、アリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基を表す。

【0047】Xにより表されるアリーレン基及びアルキレン基の少なくとも一方を含む二価の連結基とは、具体

的には、- (アルキレン) -、- (アリーレン) -、- (アルキレン) - (アリーレン) -、及び- (アリーレン) - (アルキレン) -からなる群から選択される基をいう。

【0048】Xにより表されるアルキレン基には、- (CH₂)_n- (nは、1～17の整数、好ましくは1～13の整数を表す。) が含まれる。

【0049】Xにより表されるアリーレン基は、好ましくは、R₁で表されるアリール基から水素原子を1つ取り

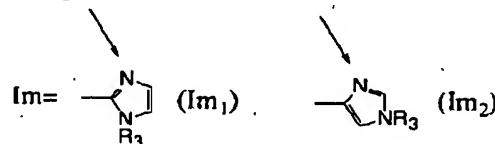
10去った二価の基を表し、より好ましくは、フェニレン基を表す。

【0050】Xは、製造の容易性の観点から、フェニレン基が好ましい。

【0051】一般式(1)において、R₂は、水素原子又はアセチル基を表す。

【0052】一般式(1)において、I_mで表されるイミダゾリル基には、以下の I_{m1}及び I_{m2} :

【化19】



【0053】が含まれる。

【0054】上記 I_{m1} 及び I_{m2}において、R₃は、水素原子またはアルキル基を表す。

【0055】R₃により表されるアルキル基の炭素数としては、一般式(1)のポルフィリンを構成単位として多量体を重合する際に障害がなく、また、この多量体が

30光エネルギー、電子エネルギー伝達機能を有する限り特に制限はないが、好ましくは、1～4である。R₃は、製造の容易性の観点からメチル基がより好ましい。

【0056】本発明の一般式(2)で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体(以下、「相補的配位型二量体」ともいう。)において、R₁、M、X、R₂、I_m及びR₃は、上記一般式(1)におけるR₁、M、X、R₂、I_m及びR₃とそれぞれ同義である。

【0057】一般式(2)の相補的配位型二量体に結合40するイミダゾール環とベンゼン環は、ピロール環とメチン基とにより構成される平面に対してほぼ垂直な平面上に広がるようにそれぞれ配置されている。

【0058】また、一般式(2)の相補的配位型二量体において、中心金属Mとピロール核の窒素原子との結合は、配位結合である。中心金属Mと I_m (イミダゾリル基)の窒素原子との結合も、配位結合であり、上記 I_{m1} 及び I_{m2} の矢印で示す配位サイトで配位している。

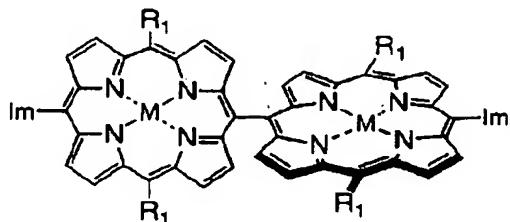
【0059】この中心金属Mと I_mとの配位結合は非常に強い。例えば、Bull. Chem. Soc. Jpn., 69, 3563 (1996) には、本発明の一般式(2)の二量体を構成するポ

ルフィリン錯体と類似の構造を有するポルフィリン錯体とイミダゾリル基の窒素原子との配位結合は、 $10^{-9}M$ 濃度でも維持されることが記載されている。

【0060】一般式(2)の相補的配位型二量体を構成する2つのポルフィリン単量体は、互いに同じであっても異なっていてもよいが、同じであることが製造上の容易性の観点から好ましい。

【0061】本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)において、 R_1 、 R_2 、 M 、 Im (R_3 を含む)は、上記一般式(1)における R_1 、 R_2 、 M 、 Im (R_3 を含む)とそれぞれ同義であり、 n は、0以上の整数を表す。

【0062】一般式(3)の n の値は、両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の用途に応じて適宜設定することができ、その範囲に特に制限はない。例えば、ナノメートル単位の鎖長を有する光エネルギー伝達デバイスとして用いる場合には、繰り返し単位の長さ $1.4 nm$ から計算して、 n の



【0065】本発明の一般式(3)で表されるポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)において、上記メソ型二量体の立体構造はそのまま維持され、これらのメソ型二量体が上下互い違いになるように鎖状に配置されている。

【0066】メソ型二量体を構成する2つの単量体の各置換基{ M 、 R_1 、 Im (R_3 を含む)}は、互いに同じでも異なっていてもよいが、製造の容易性、精製の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。また、本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)を構成する複数個のメソ型二量体は、互いに同じであっても異なっていてもよいが、製造の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。さらに、両端の R_2S-X- 基も互いに同じであっても異なっていてもよいが、製造の容易性等を考慮すると同じであることが好ましい。

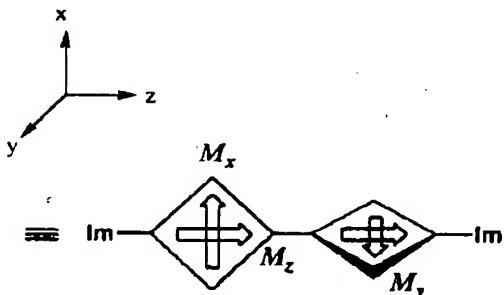
【0067】本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン)金属錯体は、これを溶解する溶媒の配位性を選択することにより、中心金属 M とイミダゾリル基(Im)との間

最大値を714程度にまですることができる。また、ナノメートル単位を越えたより長い鎖長を所望する場合には、 n の値をさらに増加させることができ、例えば、800~1000程度の値に設定することもできる。本発明者らは、現段階では、最大で n が400程度の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の合成に成功している。

【0063】本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)のポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)部分は、以下に示すように、イミダゾリル基1つが置換したポルフィリン単量体2つが、各々の単量体の4つのピロール核により形成されるp-軌道平面が互いに直交するように直接結合した二量体(以下、この二量体を「メソ型二量体」ともいう。)を構成単位として有している。

【0064】

【化20】

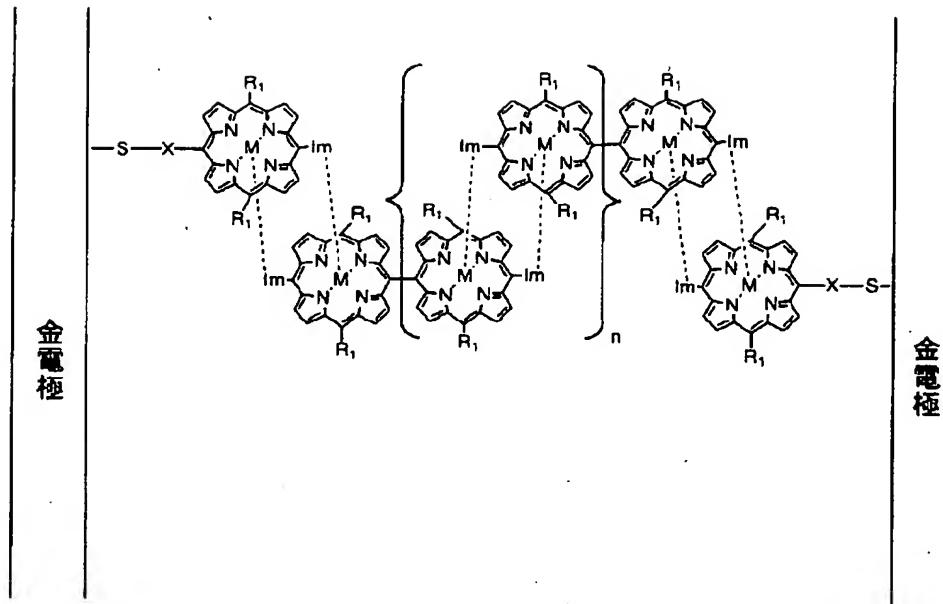


の配位結合の結合と切断を制御することができる。具体的には、メタノール、エタノール、ピリジン等の配位性溶媒存在下には、中心金属 M とイミダゾリル基(Im)との間の配位結合が切断される。一方、配位性溶媒非存在下には、中心金属 M とイミダゾリル基(Im)との間の配位結合が結合される。配位性溶媒非存在下の溶媒としては、クロロホルム、ベンゼン、トルエン等を用いることができる。

【0068】アセチルチオフェニル基を有する化合物が、その溶液中に金電極を浸すだけでアセチル基が解離し強いAu-S結合を生成し、金電極表面に自己組織化した単分子層を形成することが知られている。

【0069】従って、本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)において、その末端基がアセチル-S-X-であるものは、これをクロロホルム等の非配位性溶媒に溶解した溶液中に、金電極を浸すことにより、以下に示すように電極間を連結する電線として利用することができる。

【化21】



【0071】本発明の一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、上述した一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の一端のR₂S-X-基がp-ベンゾキノニル基に置換し、このキノニル基に結合するポルフィリン環の中心金属Mが欠落していること以外は、一般式(3)と同じである。

【0072】本発明の一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、そのメソ型二量体単位において、互いに最も近い中心金属の距離(以下、「二量体内距離」ともいう。)は、0.84 nmであり、互いに最も近い、1つのメソ型二量体の中心金属と他のメソ型二量体の中心金属との距離(以下、「二量体間距離」ともいう。)は、0.59 nmである(Cerius (Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33, 655-657(1994))により推定)。

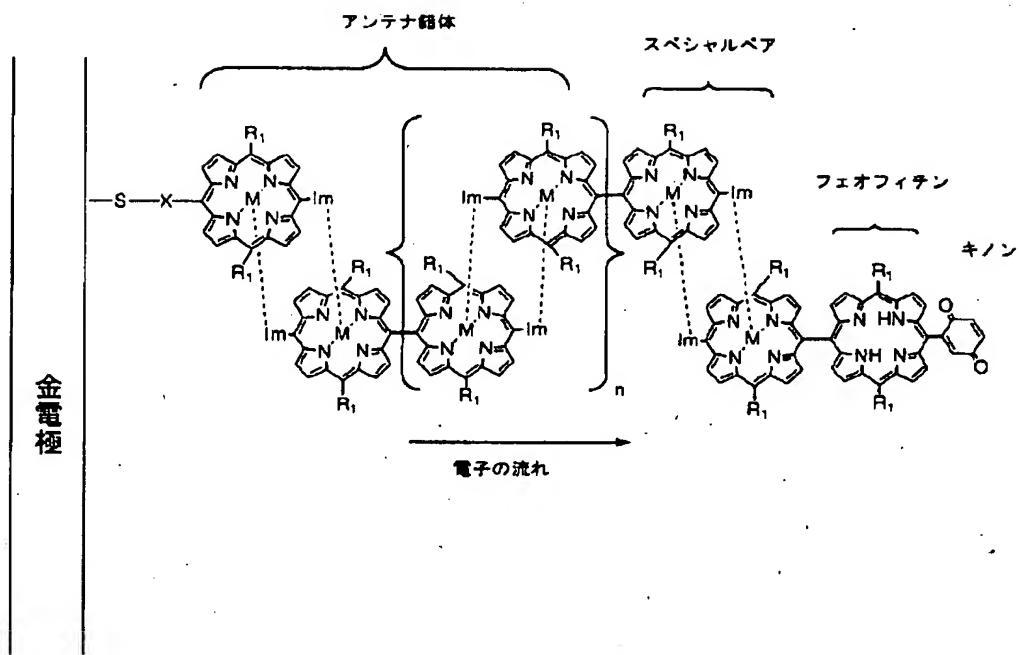
【0073】このように、本発明の一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)のメソ型二量体間距

20 離及びメソ型二量体内距離は、天然のアンテナリングのクロロフィル間距離に匹敵する短い距離にあるものである。例えば、Rhodopseudomonas acidophila由來のB850の二量体内距離は、0.95 nmであり、二量体間距離は、0.89 nmであるといわれている。このような短い距離にクロロフィルが配置されることにより、発色団の強い励起相互作用を誘発し、その結果得られる色素の励起子非局在化が、超高速励起ダイナミクスの源であるといわれている。このことからも、本発明の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)が電子伝達系を形成し得ることが強く推測される。

【0074】具体的には、以下の式に示すように、本発明の一般式(4)の化合物において、一端のS X-基を金電極に結合させることにより、アンテナ錯体 \Rightarrow スペシヤルペア \Rightarrow フェオフィチン \Rightarrow キノンへのエネルギー・電子移動の機能を再現し、人工光合成系を構築することが期待される。

【0075】

【化22】

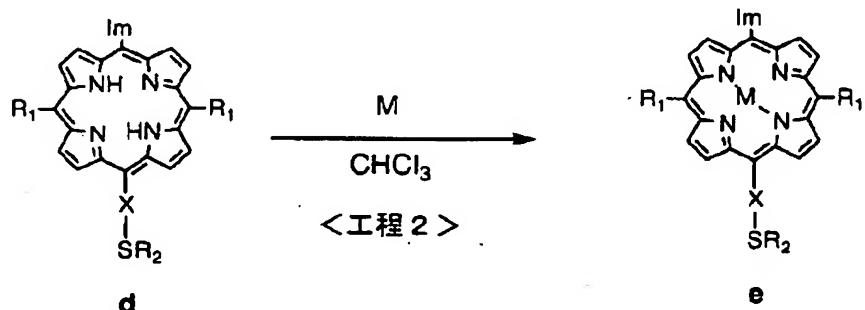
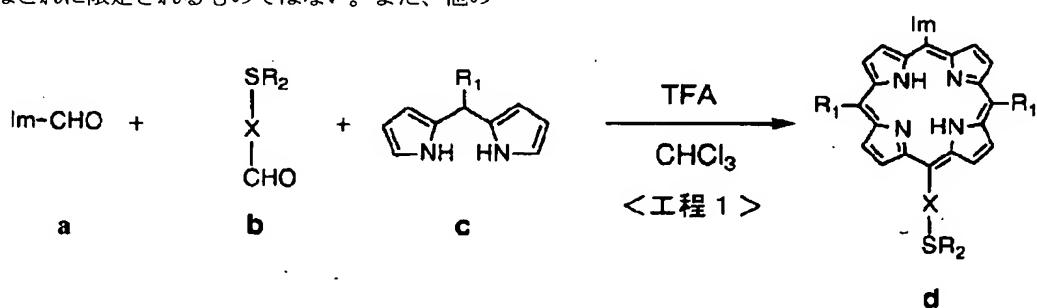


【0076】以下に、本発明の一般式(2)で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体(相補的配位型二量体)において、Mが亜鉛であり、R₂がアセチル基であるものの合成方法を説明するが、本発明の一般式(2)で表される相補的配位型二量体の合成方法はこれに限定されるものではない。また、他の

置換基のものについても用いる化合物、触媒、反応温度等の反応条件を適宜反抗することにより製造することができる。

【0077】

【化23】



【0078】<工程1>化合物dの合成
化合物a、化合物b及び化合物c(式中、R₁、R₂、Im、R₃を含む)及びXは、一般式(1)で規定したとお

り)を、CHCl₃あるいはアセトニトリルのような溶媒に溶解し、窒素雰囲気下に置換したあとこれにTFA(トリフルオロ酢酸)を添加し、反応させ、ポルフィリン

(d) を合成する。化合物a～cは、市販品であるか又は市販品から文献等に記載の方法により合成することができる。

【0079】化合物a、化合物b及び化合物cの添加量は、通常、1:1:2に設定することができる。

【0080】溶媒は、通常、化合物b重量に対し500～1000倍量用いることができる。

【0081】反応温度は、通常、20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、1～3時間に設定することができる。

【0082】反応後、必要に応じて精製等の工程を経て、得られた物質を次の工程2)に供する。精製工程は、例えば、上記反応に用いた溶媒を留去した後、クロロホルム、ジクロロメタンのような溶媒に溶解し、溶液に重炭酸ナトリウム水溶液を加え分液後、有機層を乾燥濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等により行うことができる。

【0083】<工程2>化合物eの合成

上記工程1で得られた化合物dを亜鉛錯体eに変換する。この反応は、化合物dをクロロホルム、ジクロロメタンのような溶媒に溶解し、亜鉛の塩(例えば、酢酸亜鉛(II)、塩化亜鉛(II))添加することにより行うことができる。

【0084】添加する亜鉛の塩の量は、通常、化合物重量の5～20倍量に設定することができる。

【0085】反応温度は、通常、室温(約25～30℃)に設定することができ、反応時間は、1～3時間に設定することができる。

【0086】反応後、蒸留水により、反応溶液を洗浄し、有機層を減圧濃縮することにより一般式(2)の二量体(R_2 =アセチル基)が得られる。

【0087】一般式(2)において、 R_2 が水素原子であるものは、上記の方法により得られた化合物eを加水分解することにより合成することができる。加水分解の条件の一例をあげると、クロロホルム、ジクロロメタンのような溶媒に溶解し、1N塩酸を加えることにより行うことができる。反応温度は通常、室温(25～30℃)で、反応時間は、10～20分に設定することができる。添加する酸の量は、化合物重量に対し、20～50倍量用いることができる。

【0088】本発明の一般式(1)で表されるメルカプト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体は、一般式(2)で表される相補的配位型二量体を配位性溶媒に溶解することにより、中心金属とイミダゾリル基の窒素原子との間の配位結合が切れ、生成する。配位性溶媒としては、メタノール、エタノール等を用いることができる。

【0089】本発明の一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、一般式(2)で表されるメルカプト置換イ

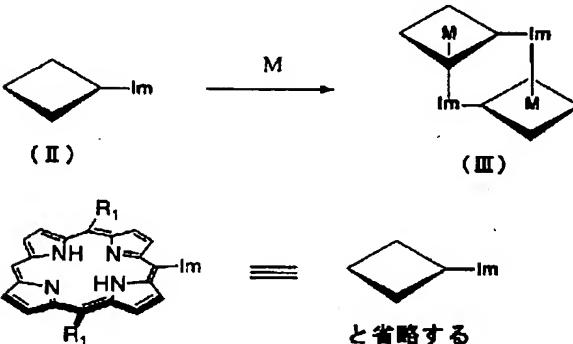
ミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体と、上記式

(e)で表されるポリ(イミダゾリルポルフィリン)を配位性溶媒に溶解し、次いで、前記配位性溶媒の少なくとも一部を非配位性溶媒で置換することにより製造することができる。

【0090】この製造工程で用いる式(e)のポリ(イミダゾリルポルフィリン)は、次の工程(a)～(c)を経て合成することができる。

【0091】(工程a) 下記式(II)で表されるポルフィリン単量体に、金属Mをポルフィリンの中心金属として挿入し、式(III)で表される相補配位型二量体を得る工程と、

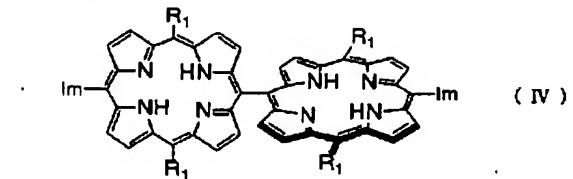
【化24】



【0092】(式中、M、 R_1 、Imは、本発明の一般式(1)で規定した通りである。)；

(工程b)前記工程(a)で得られた式(III)の相補配位型二量体から中心金属を除き、下記式(IV)で表されるメソ型二量体を得る工程と、

【化25】



【0093】(式中、 R_1 、Imは、本発明の一般式(1)で規定した通りである。)；

(工程c)前記工程(b)で得られた一般式(IV)のメソ型二量体に中心金属Mを挿入し、この中心金属とImを配位させることにより式(e)で表されるポリ(ポルフィリン)を得る工程。

【0094】以下、式(e)で表されるポリ(ポルフィリン)の製造方法を、 $R_1=n-C_7H_{15}$ 、 $M=Zn$ であり、Im=Im₁(R_2 =メチル基)であるものを例に挙げて説明するが、他の置換基のものについても用いる化合物、触媒、反応温度等の反応条件を適宜変更することにより製造することができる。また、本発明の式(e)のポリ(ポルフィリン)の製造方法は、これに限定されるものではない。

【0095】上記工程aの出発原料である式(II)で表されるポルフィリン単量体は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド、ホルムアルデヒド及びmeso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンを非極性溶媒中に溶解し、搅拌後、トリフルオロ酢酸を添加し、ジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンを添加することにより得られる。

【0096】上記反応において用いる1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド及びホルムアルデヒドは市販品を用いることができる。meso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンは、文献等に記載の方法に従い、オクタナール及びピロールから製造することができる。

【0097】1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒド:ホルムアルデヒド:meso-(n-ヘプチル)ジピロロメタンの使用モル比は、通常、1:4:2~1:3:2に設定することができる。

【0098】非極性溶媒としては、クロロホルム、THF等を用いることができ、通常、化合物重量に対し500~1000倍の量用いる。

【0099】反応溶液に添加するトリフルオロ酢酸の量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、1~3倍モル使用することができる。これらの化合物の反応は、窒素のような不活性気体雰囲気下で、通常、室温付近の温度において、20~40分間搅拌することにより行う。

【0100】搅拌後の反応溶液に添加するジクロロジシアノ-p-ベンゾキノンの量は、1-メチルイミダゾール-2-カルボキシアルデヒドに対して通常、2~4倍モル使用することができる。この反応は、通常、30分~1時間搅拌することにより行う。

【0101】得られた反応溶液を重炭酸ナトリウム等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより式(II)の粗生成物が得られる。この粗生成物は、必要に応じてカラムクロマトグラフィー等を用いて精製し、工程aの出発物質として用いることができる。

【0102】工程aにおいて、式(II)のポルフィリン単量体を非極性溶媒に溶解し、亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液を添加することにより、式(III)の相補配位型二量体が得られる。

【0103】式(II)のポルフィリン単量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン等を用いることができ、通常、その量は、化合物重量に対し100~200倍量に設定することができる。

【0104】亜鉛の塩を有機溶媒に溶解した溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解したもの用いることができる。添加する亜鉛の塩の量は、亜鉛に換算して、式(I)の単量体に対して、5~20倍モル用いることができる。

【0105】反応混合物は、通常、室温付近で、1~3

時間搅拌し、得られた反応溶液を水等の水性溶媒で洗浄した後、有機層を蒸発させることにより、式(III)で表される相補配位型二量体の粗生成物が得られる。

【0106】工程bにおいて、上記式(III)で表される相補配位型二量体とヨウ素を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解したヘキサフルオロリン酸銀(I)を添加、搅拌した後、ヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀(I)をさらに添加し、搅拌する。反応溶液を水性溶媒で洗浄し、溶媒を除去する。残渣を酸性有機溶媒に溶解

10 し、搅拌する。水性溶媒を添加後、有機溶媒で抽出することにより、式(IV)で表されるメソ型二量体の粗生成物が得られる。

【0107】式(III)で表される相補配位型二量体を溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム等を、通常、化合物重量に対し500~1000倍量用いることができる。添加するヨウ素およびヘキサフルオロリン酸銀(I)は、式(III)の二量体に対して、それぞれ0.4~0.6倍モルおよび0.4~0.6倍モル用いることができる。

20 【0108】ヘキサフルオロリン酸銀(I)を溶解する有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトン等を、ヘキサフルオロリン酸銀(I)の重量に対し100~200倍量用いることができる。

【0109】搅拌は、通常、室温で、1~3時間行う。

【0110】更に添加するヨウ素及びヘキサフルオロリン酸銀(I)の量は、一般式(III)の二量体に対して、それぞれ、0.4~0.6倍モル及び0.4~0.6倍モルに設定することができる。反応溶液の搅拌は、通常、1~3時間行う。

30 【0111】反応溶液を洗浄する水性溶媒としては、重炭酸ナトリウム水溶液及び水等を用いることができる。

【0112】洗浄後の残渣を溶解させる酸性有機溶媒としては、反応混合物のpH値を1以下にすることができるものであり、例え、メタノール/濃塩酸(1:1)混合物等を、化合物重量に対し200~500倍量用いることができる。反応溶液は、通常、室温で、20~40分搅拌する。

【0113】得られた反応溶液に添加する水性溶媒としては、水等を用いることができ、抽出有機溶媒として

40 は、クロロホルム等を用いることができる。

【0114】この様にして得られた式(III)のメソ型二量体の粗生成物は、必要に応じて、重炭酸ナトリウム水溶液及び水のような水性溶媒で洗浄後、クロマトグラフィー等により精製し、次の工程cに供することができる。

【0115】工程cでは、式(III)のメソ型二量体を非極性溶媒に溶解し、有機溶媒に溶解した亜鉛の塩を添加、搅拌することにより、式(e)で表されるポリ(ポルフィリン)が得られる。

50 【0116】工程cの反応に用いる非極性溶媒として

は、クロロホルム、ジクロロメタン等を、化合物重量に対し100～200倍量用いることができる。

【0117】この反応混合物に添加する有機溶媒に溶解した亜鉛の塩の溶液としては、酢酸亜鉛、塩化亜鉛等を、メタノール、エタノールのような有機溶媒に溶解した飽和溶液を用いることができる。添加する亜鉛の塩の量は、亜鉛に換算して、式(III)のメソ型二量体に対して、5～20倍モル用いることができる。

【0118】この反応は、通常、室温で、1～3時間攪拌することにより行い、式(e)で表されるポリ(ポルフィリン)が得られる。

【0119】一般式(2)で表されるポルフィリン金属錯体と、上述した式(e)のポリ(ポルフィリン)とを反応させ、一般式(3)の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)を得る反応は、これらの混合物をメタノールのような配位性溶媒の存在下に混合した後、この配位性溶媒の少なくとも一部を、クロロホルムのような非配位性溶媒で置換することにより行うことができる。

【0120】上記反応において、配位性溶媒の使用量及び配位性溶媒を置換すべき非配位性溶媒の割合は、式(e)のポリ(ポルフィリン)の重合度、一般式(3)における所望するnの値等に応じて適宜設定することができる。反応温度は、通常、20～30℃に、反応時間は、通常、5～10分に設定することができる。

【0121】一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、上記式(f)で表されるメルカプト置換ポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)－イミダゾリルと、上記式(g)で表されるイミダゾリルポルフィリン－キノニルポルフィリン二量体を配位性溶媒非存在下に混合することにより合成することができる。

【0122】式(f)の両端にメルカプト基とイミダゾリル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、以下の方法で製造することができる。

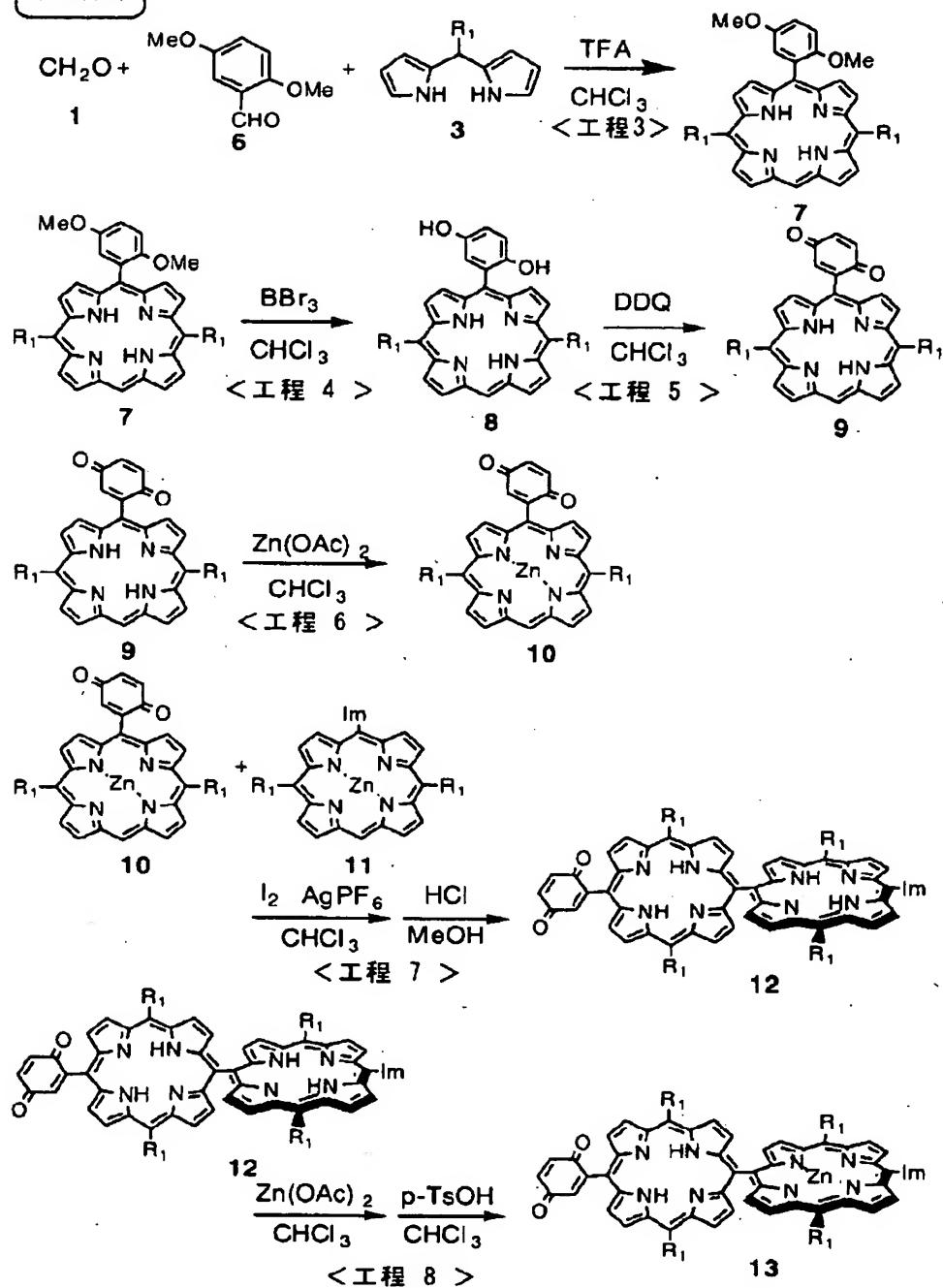
【0123】まず、一般式(2)で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体を配位性溶媒中で、金電極表面に結合させることによりイミダゾリルポルフィリン金属錯体修飾金電極を製造する。次に、配位性溶媒中でイミダゾリルポルフィリン金属錯体修飾金電極に、式(e)のポリ(ポルフィリン)を反応させることにより目的の式(f)の片端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)イミダゾリルを得ることができる。

【0124】式(g)のイミダゾリルポルフィリン－キノニルポルフィリン二量体は、以下に示す工程3～工程13を経て合成することができる。

【0125】

【化26】

合成経路



【0126】<工程3>化合物hの合成

化合物f、化合物g及び化合物c（式中R¹は上で規定したとおり。）をCHCl₃あるいはアセトニトリルのような溶媒に溶解し、窒素雰囲気下に置換したあとこれにTFA（トリフルオロ酢酸）を添加し、反応させ、ポルフィリン（h）を合成する。化合物f、g及びcは、市販品を用いることができる。

【0127】化合物f、化合物g及び化合物cの添加量は、通常、1:1:2に設定することができる。

【0128】溶媒は、通常、化合物b重量に対し500～1000倍量用いることができる。

【0129】反応温度は、通常、20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、1～1.5時間に設定することができる。

【0130】反応後、必要に応じて精製等の工程を経て、得られた物質を次の<工程4>に供する。精製工程は、例えば、上記反応に用いた溶媒を留去した後、クロロホルム、ジクロロメタンのような溶媒に溶解し、溶液

に重炭酸ナトリウム水溶液を加え分液後、有機層を乾燥濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー等により行うことができる。

【0131】<工程4>化合物iの合成

上記工程3で得られた化合物hをCHCl₃あるいはベンゼンのような溶媒に溶解した後、三臭化ホウ素を添加し、反応させ、ポルフィリン(i)を合成する。

【0132】溶媒は、通常、化合物h重量に対し500～1000倍量用いることができる。反応温度は、通常、20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、2～4時間に設定することができる。

【0133】<工程5>化合物jの合成

上記工程4で得られた化合物iをCHCl₃あるいはベンゼンのような溶媒に溶解し、DDQを添加し、反応させ、ポルフィリン(j)を合成する。

【0134】溶媒は、通常、化合物h重量に対し500～1000倍量用いることができる。反応温度は、通常、20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、5～10分に設定することができる。

【0135】<工程6>化合物kの合成

上記工程5で得られた化合物jをCHCl₃あるいはアセトニトリルのような溶媒に溶解し、溶媒に溶解した亜鉛の塩(例えば、酢酸亜鉛)を添加、攪拌することにより、化合物kが得られる。

【0136】溶媒は、通常、化合物kに対し、500～1000倍量用いることができる。反応温度は、通常、20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、0.5～1時間に設定することができる。

【0137】<工程7>化合物mの合成

CHCl₃あるいはアセトニトリルのような溶媒に溶解した上記工程6で得られた化合物kに化合物1を添加し、有機溶媒に溶解したヘキサフルオロリン酸銀(I)を添加、攪拌する。反応溶液を水性溶媒で洗浄し、溶媒を除去する。残渣を酸性有機溶媒に溶解し、攪拌する。水性溶媒を添加後、有機溶媒で抽出することにより、化合物mが得られる。

【0138】化合物kを溶解する非極性溶媒としては、クロロホルム等を、通常、化合物重量に対し500～1000倍量用いることができる。添加するヨウ素およびヘキサフルオロリン酸銀(I)は、化合物kに対して、それぞれ0.4～0.6倍モルおよび0.4～0.6倍モル用いることができる。

【0139】ヘキサフルオロリン酸銀(I)を溶解する有機溶媒としては、アセトニトリル、アセトン等を、ヘキサフルオロリン酸銀(I)の重量に対し10.0～20.0倍量用いることができる。

【0140】攪拌は、通常、室温で、0.5～1時間行う。

【0141】反応溶液を洗浄する水性溶媒としては、重炭酸ナトリウム水溶液及び水等を用いることができる。

【0142】洗浄後の残渣を溶解させる酸性有機溶媒としては、反応混合物のpH値を1以下にすることができるものであり、例えば、メタノール/濃塩酸(10:1)混合物等を、化合物重量に対し200～500倍量用いることができる。反応溶液は、通常、室温で、20～40分攪拌する。

【0143】得られた反応溶液に添加する水性溶媒としては、水等を用いることができ、抽出有機溶媒としては、クロロホルム等を用いることができる。

10 【0144】この様にして得られた化合物mは、必要に応じて、重炭酸ナトリウム水溶液及び水のような水性溶媒で洗浄後、クロマトグラフィー等により精製し、次の工程8に供することができる。

【0145】<工程8>化合物nの合成

CHCl₃あるいはアセトニトリルのような溶媒に溶解した上記工程7で得られた化合物mに、溶媒に溶解した亜鉛の塩(例えば、酢酸亜鉛)を添加、攪拌する。

【0146】溶媒は、通常、化合物mに対し、500～1000倍量用いることができる。反応温度は、通常、

20 20～30℃に設定することができる。反応時間は、通常、0.5～1時間に設定することができる。

【0147】ついで、得られた化合物を水で洗浄し、溶媒を除去する。残渣を酸性有機溶媒に溶解し、攪拌する。水性溶媒を添加後、有機溶媒で抽出することにより、化合物nが得られる。

【0148】

【実施例】以下に本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。

【0149】(実施例1)一般式(2)で表されるメル30 カブト置換イミダゾリルポルフィリン金属錯体二量体の合成例を記載する。

【0150】工程①

5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-15-(4-(S-アセチルチオ)フェニル)-10,20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン(4)の合成

1-メチルイミダゾール-2-カルボアルデヒド(1)(27.5g, 0.25mmol)と4-(S-アセチルチオ)ベンズアルデヒド(2)(45mg, 0.25mmol)、ジピロメタン(3)(122mg, 0.5mmol)をクロロホルム25mLに溶かし、窒素置換後、30mLのT

40 FA(1.5当量)を加えた。室温で二時間攪拌した後、ジクロロジシアノベンゾキノン170mg(3当量)を加え1時間攪拌を続けた。重曹水で洗浄し、クロロホルムを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した(展開溶媒:クロロホルム:アセトン=10:1)。紫色固体5mg(收率2.7%)を得た。

【0151】MS (TOF) m/e 737.4 (M+1)、計算値737.39 (M+1); ¹H NMR (d: CDCl₃) 418.5, 516.5, 550.5, 591, 649.5 nm; ¹H NMR (d: CDCl₃) -2.67 (NH, s, 2H), 0.88 (CH₃, t), 1.32 (CH₂, m), 2.49 (CH₂, m), 2.63 (CH₃(S-ace50 tyl), s, 3H), 3.40 (CH₃(im), s, 3H), 4.95 (CH₂, m), 7.

8(im-4, s, 1H), 7.68(im-5, s, 1H), 7.80(phenyl, d, 1H), 7.81(phenyl, d, 1H), 8.16(phenyl, d, 1H), 8.27(phenyl, d, 1H), 8.78(d, 2H), 8.87(d, 2H), 9.41(d, 2H), 9.45(d, 2H)。

【O152】工程②

5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-15-(4-(S-アセチルチオ)フェニル)-10,20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン亜鉛錯体(5)の合成

(4)(5mg, 6.8mmol)をクロロホルム0.5mLに溶かし、飽和酢酸亜鉛メタノール溶液0.2mLを加え室温で2時間攪拌した。反応溶液を水で洗浄し溶媒を留去した。収量4mg。

【O153】MS (TOF) m/e 799.5 (M+1)、計算値799.31 (M+1); λ_{abs} (CHCl₃) 414, 438, 567, 621.5 nm; ¹H NMR (d: CDCl₃) 0.88(CH₂, m, 4H), 1.00(CH₃, t, 6H), 1.50(CH₂, m), 1.66(CH₃(im), s, 3H), 1.78(CH₂, m, 4H), 2.04(CH₂, m, 4H), 2.11(im-4, s, 1H), 2.68(CH₃(S-acetyl), s, 3H), 2.80(CH₂, m, 4H), 5.09(CH₂, m, 4H), 5.41(d, 2H), 5.51(im-5, s, 1H), 7.81(phenyl, d, 1H), 7.98(phenyl, d, 1H), 8.19(phenyl, d, 1H), 8.72(phenyl, d, 1H), 8.89(d, 2H), 9.04(d, 2H), 9.58(d, 2H)。

【O154】(実施例2)式(g)で表されるイミダゾリルポルフィリン-キノニルポルフィリン二量体の合成例を以下に示す。

【O155】工程③

5-(2,5-ジメトキシフェニル)-10, 20-ビスヘプチルポルフィリン(7)の合成
ホルムアルデヒド(1)(320 mg, 8 mmol)と2,5-ジメトキシベンズアルデヒド(6)(166 mg, 1 mmol)、ジピロメタン(3)(976 mg, 4 mmol)をクロロホルム200mLに溶かし、窒素ガス置換後、トリフルオロ酢酸80 μ L(0.5当量)を加えた。室温で攪拌を行ない、70分後、ジクロロジシアノベンゾキノン1.35 g(3当量)を加え1時間攪拌を続けた。重曹水で洗浄し、クロロホルムを留去後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した(展開溶媒:CHCl₃/hexane=3:1)。紫色固体43.4 mgを得た。収率6.8%。

【O156】MS (TOF) m/e 643.2 (M+1)、計算値643.39 (M+1); 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 414.5, 512.5, 546.5, 587.5, 643.5 nm; 蛍光スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 646, 713 nm (λ_{ext} 414 nm); ¹H NMR (δ : C CDCl₃) -2.80(NH, s, 2H), 0.85(CH₃, t), 1.32(CH₂, q), 2.49(CH₂, q), 3.49(OCH₃, s, 3H), 3.92(OCH₃, s, 3H), 4.95(CH₂, m), 7.25(Ar, s,), 7.31(Ar, d, 1H), 7.60(Ar, d, 1H), 8.88(13, 17, d, 2H), 9.33(2, 8, d, 2H), 9.40(12, 18, d, 2H), 9.50(3, 7, d, 2H), 10.04(15, s, 1H)。

【O157】工程④

5-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10, 20-ビスヘプチル

ポルフィリン(8)の合成

原料の化合物(7)の20.5 mg (31.9 μ mol)を2 mLのクロロホルムに溶解し、窒素雰囲気下0.2 mLのBBr₃をシリジを使って加えた。室温で三時間攪拌し、クロロホルムで希釈後メタノールを少しづつ加えて過剰のBBr₃を分解した。重曹水で中和後水で洗い、溶媒を除去し乾燥した。17.1 mg、収率87%。MS (TOF) m/e 615.4 (M+1)、計算値615.36 (M+1)。

【O158】工程⑤

10 5-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10, 20-ビスヘプチルポルフィリン(9)の合成

原料の化合物(8)の17.1 mg (27.8 μ mol)を1 mLのクロロホルムに溶解し、ジクロロジシアノベンゾキノン20.0 mg(3当量)を加え、室温で5分攪拌した。反応溶液をそのままシリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけた(展開溶媒:CHCl₃)。14.0 mg、収率82%。MS (TOF) m/e 613.2 (M+1)、計算値613.35 (M+1); 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 411, 508, 586 nm; 蛍光スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 644, 710 nm (λ_{ext} 411 nm)。

20 【O159】工程⑥

5-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10, 20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン亜鉛錯体(10)の合成

原料の化合物(9)の14.0 mg (22.8 μ mol)をクロロホルム1 mLに溶解させ、飽和酢酸亜鉛メタノール溶液0.3 mLを加え室温で30分攪拌した。クロロホルム溶液を水で洗浄し、溶媒留去した。14.6 mg(収率95%)。

【O160】MS (TOF) m/e 675.0 (M+1)、計算値675.26 (M+1); 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 417, 46.5 nm; 蛍光スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 595, 640 nm (λ_{ext} 411 nm)。

【O161】工程⑦

15-(1-メチル-2-イミダゾリル)-15'-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10, 10', 20, 20'-テトラキス(n-ヘプチル)-5, 5'-ビスピルフィリン(12)の合成
化合物(10)(14.6 mg, 21.6 μ mol)と5-(1-メチル-2-イミダゾリル)-10, 20-ビス(n-ヘプチル)ポルフィリン亜鉛錯体(11)(83 mg, 127.7 μ mol)をクロロホルム36mLに溶かし、ヨウ素(18.9 mg, 74.7 μ mol)、AgPF₆(18.8 mg, 74.7 μ mol:アセトニトリル1mLに溶かしたもの)を加え、室温で10分攪拌した。MALDI-TOFマスとTLCにより原料の消失と生成物の生成を確認し、クロロホルム溶媒を重曹水、水で洗浄後、減圧留去し、残査をメタノール-濃塩酸(10:1)11mLに溶解させ、室温で30分攪拌した。水を加えてクロロホルムで抽出を行なった。乾燥、減圧留去後得られた粗生成物をシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した(展開溶媒:CHCl₃/アセトン=10:1)。収量5 mg(35%)。

【O162】MS (TOF) m/e 1199.7 (M+1)、計算値1197.7 (M+1); 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 412, 52, 523.5, 598 nm; 蛍光スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 66

0, 726 nm (λ_{ext} 412 nm); 1H NMR (δ : CDCl₃) -2.09 (NH, s, 4H), 0.83 (CH₃, t, 12H), 1.27 (CH₂, br, 16H), 1.45 (CH₂, br, 8H), 1.73 (CH₂, br, 8H), 2.50 (CH₂, br, 8H), 3.53 (CH₃ (Im), s, 3H), 4.90 (CH₂, br, 8H), 7.36 (Ar, d, 2H), 7.68 (Ar, s, 1H), 7.75 (Im-5, s, 1H), 7.95-8.05 (β 位, m, br, 4H), 8.13 (β 位, d, br, 1H), 8.90 (β 位, d, 2H), 9.10 (β 位, m, br, 6H), 9.52 (β 位, d, br, 4H).

【0163】工程⑧

15-(1-メチル-2-イミダゾリル)-15'-(2,5-ジヒドロキシフェニル)-10,10',20,20'-テトラキス(n-ヘプチル)-5,5'-ビスピルフィリンモノ亜鉛錯体(13)の合成化合物12の1.5 mg をクロロホルム0.2 mLに溶かし、飽和酢酸亜鉛メタノール溶液0.05 mLを加え、室温で30分間攪拌した。水で洗浄し、溶媒留去した。

【0164】残査をクロロホルム0.2 mLに溶かし、0.05 mol/Lのp-トルエンスルホン酸のクロロホルム溶液を0.0484 mL (2当量) 加えた。重曹水、次いで水で洗浄した。1.6 mg、収率100%。MS (TOF) m/e 1259.6 (M+1), 計算値1259.62 (M+1); 紫外可視吸収スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 416, 456, 561.5 nm; 蛍光スペクトル (CHCl₃) λ_{max} 664, 725 nm (λ_{ext} 416 nm)。

【0165】(測定例1) 一般式(3)の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)において、中心金属Mとイミダゾリル基の窒素原子との配位結合が、配位性溶媒の存在下に解離し、配位性溶媒非存在下に結合することを確認した。

【0166】図1は、分子量が10万を頂点に50万まで分布する式(e)のポリ(ポルフィリン)と本発明の一般式(2)で表されるアセチルチオフェニル-イミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体二量体をエタノールを含まないクロロホルム中5.5:1の比で混合した溶液のクロマトグラムである。なお検出波長である415 nmの吸光係数が両者で異なるためピーク強度比は混合比を反映していない。

【0167】図2は、上記混合物の溶液にメタノールを加えた後に溶媒を除去し、エタノールを含まないクロロホルムに再溶解してから測定したクロマトグラムである。

【0168】図1のようにクロロホルム中で混合しただけでは両者を単に分離して検出しており、安定な相補的亜鉛-イミダゾール結合は解離・再組織化を行わないことを示した。しかし、メタノールで処理した後の図2のクロマトグラムでは分子量が4万以上のポリ(ポルフィリン)はほとんど消失し、nが0から7までの長さの異なる電線が分離して検出され分子鎖長を制御できることが示された。これらは容易にそれぞれの長さのものへ単離が可能であり、図1で示されたようにクロロホルム中においては安定な单一化合物として扱え、またメタノールの処理によって別の分子鎖長へ変換することも可能であるこ

とを示している。

【0169】

【発明の効果】 上述のように本発明によれば、一般式

(1) で表されるイミダゾリルポルフィリン金属錯体単量体が提供される。この単量体の金属原子に他の単量体のイミダゾリル基の窒素原子を配位させ、ポルフィリン間の架橋を行なうことにより、一般式(2)で表されるイミダゾリルポルフィリン二量体が得られる。一般式(3)で表される両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、一般式(2)の二量体を構成単位とする重合体であって、その両端にアセチルチオ基を有するものである。また、一般式(4)の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、一般式(2)の二量体を構成単位とする重合体であって、その一端にアセチルチオ基を有し、他端にキノニル基を有するものである。一般式(2)の二量体において、金属原子とイミダゾリル基の窒素原子との配位結合は、メタノールの添加によって結線、断線することができる。このような二量体を構成単位とする本発明の一般式(3)の両端にメルカプト基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)及び一般式(4)の両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、長さを制御したサブミクロン鎖長の分子電線としての利用が期待される。また、光励起エネルギーが流れる電線部分ともなる。さらに、両端のアセチルチオ基は、金電極と結合し、強いAu-S結合を形成することができるので、光電デバイス、あるいは電子伝達媒体、エネルギー伝達媒体として利用することができる。

【0170】特に、本発明の一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、その一方の末端に有するキノニル基が電子受容体である。したがって、そのポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)の連鎖において電子移動を可能にし、さらに、光合成反応中心、すなわちアンテナ錯体 \Rightarrow スペシャルペア \Rightarrow フェオフィチン \Rightarrow キノンへのエネルギー・電子移動の機能を再現することができる。したがって、本発明の一般式(4)で表される両端にメルカプト基、キノニル基を有するポリ(イミダゾリルポルフィリン金属錯体)は、人工光合成の構築への応用が期待される。

【0171】またこのような光励起による電子移動の応用として太陽電池の材料が挙げられる。本発明のように、多量組織体による電線の末端の片方をチオール基を介して金電極に結合させ、ポルフィリン部を光励起すると多量組織体の電線がキャリアーとなり電流が流れると考えられ、効率の良い新規な太陽電池へ期待される。

【図面の簡単な説明】

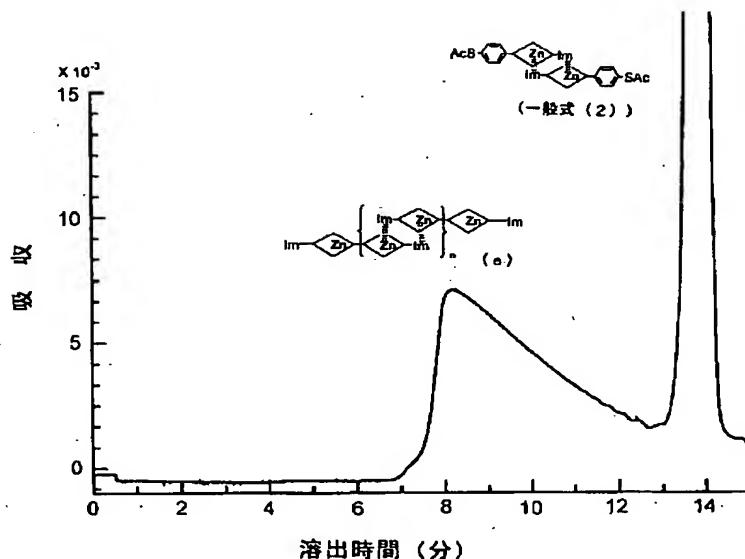
【図1】図1は、分子量が10万を頂点に50万まで分布する式(e)のポリ(ポルフィリン)と本発明の一般式(2)

で表されるアセチルチオフェニルーイミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体二量体をエタノールを含まないクロロホルム中55:1の比で混合した溶液のクロマトグラムである。

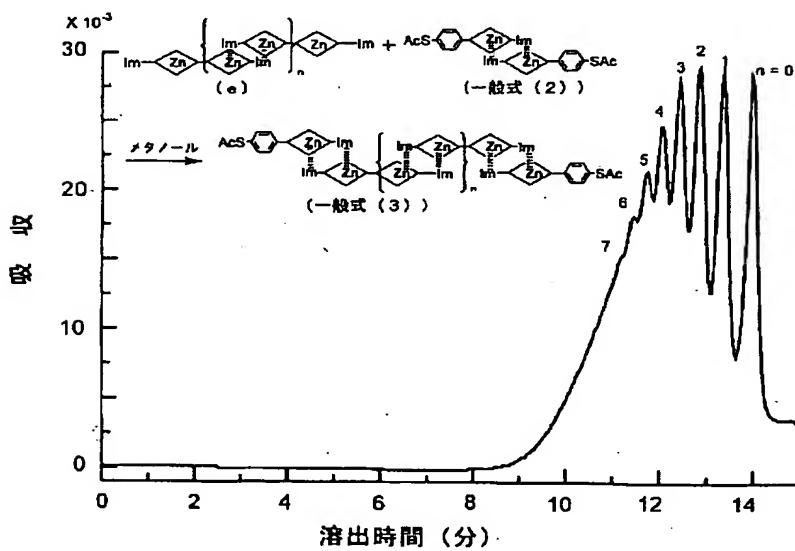
【図2】図2は、分子量が10万を頂点に50万まで分布す

る式(e)のポリ(ポルフィリン)と本発明の一般式(2)で表されるアセチルチオフェニルーイミダゾリルポルフィリン亜鉛錯体二量体をメタノールを加えた後に溶媒を除去し、エタノールを含まないクロロホルムに再溶解してから測定したクロマトグラムである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4C050 PA04 PA05 PA07
4J030 CA03 CB14 CC04 CC05 CC30
CD11 CE02 CG02
5F051 AA14